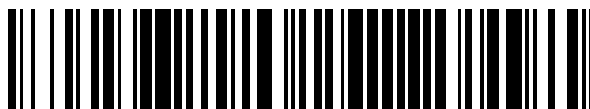


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 017**

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2005 E 05797381 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1802696**

54 Título: **Composiciones poliméricas reforzadas con fibra de vidrio**

30 Prioridad:

11.10.2004 DE 102004049628
27.08.2005 DE 102005040620

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2014

73 Titular/es:

BAYER MATERIALSCIENCE AG (50.0%)
51368 Leverkusen, DE y
CELSTRAN GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

WARTH, HOLGER;
HARTIKAINEN, JUHA y
LINDNER, MATHIAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 462 017 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas reforzadas con fibra de vidrio

La invención se refiere a composiciones poliméricas reforzadas con fibras de vidrio largas con propiedades mecánicas mejoradas así como a cuerpos de moldeo fabricados a partir de las composiciones.

- 5 El documento DE 10.232.485 A1 describe un procedimiento para la fabricación de piezas de moldeo reforzadas con fibra de vidrio y/o carbono. Se citan como termoplásticos poliamida, poli(tereftalato de alquileo) y poli(sulfuro de fenilo). Las composiciones de poliamida reforzadas fabricadas según el documento DE 10.232.485 A1 se caracterizan por una buena tensión de flexión, resistencia a la flexión y módulo de flexión.

- 10 En el documento WO 2004/055107, se describen composiciones que contienen al menos un polímero exento de caucho con al menos una funcionalidad hidroxilo, ácido o amino (pág. 1, líneas 7-8), así como al menos un componente con al menos 2 grupos isocianato.

Son conocidas por el documento WO 2003/080725 composiciones reforzadas con fibra de vidrio basadas en poliamida que contienen cauchos de acrilato injertados, copolímeros basados en estireno(met)acrilonitrilo y anhídrido maleico, y opcionalmente un segundo copolímero basado en estireno(met)acrilonitrilo.

- 15 El documento WO 1991/006605 (D3) describe composiciones poliméricas que contienen policarbonato, un terpolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico y fibras de vidrio, que pueden contener además pequeñas cantidades de resina ABS.

- 20 Son igualmente conocidas masas de moldeo de policarbonato reforzadas con fibra de vidrio. Se caracterizan por una especial rigidez en combinación con una baja dilatación térmica. En el uso práctico, presentan a bajas temperaturas un comportamiento de rotura frágil, lo que puede significar limitaciones o construcciones más costosas por los constituyentes de seguridad

El objetivo de la presente invención es la preparación de composiciones que presenten una combinación excelente de propiedades mecánicas, particularmente resistencia a la tracción, módulo E y resistencia al choque.

- 25 Este objetivo se ha conseguido proporcionando termoplásticos, particularmente combinaciones, con fibras de vidrio largas según la reivindicación 1 de la presente invención. Los constituyentes se caracterizan particularmente por su comportamiento de rotura a bajas temperaturas.

Son objeto de la presente solicitud por tanto composiciones compuestas por:

a)

A) al menos un polímero seleccionado del grupo de policarbonatos y poliestercarbonatos y

- 30 B) al menos un polímero de injerto que contiene

B.1 de 5 a 95 de al menos un monómero vinílico

B.2 de 95 a 5 de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea <10 °C, y

B.3 opcionalmente un copolímero termoplástico exento de caucho de tipo resina.

b) del 0,1 al 7 % en peso de un terpolímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico y

- 35 c) fibras de vidrio largas, ascendiendo el diámetro del filamento de fibra a 7 a 25 μm , y

d) al menos un aditivo seleccionado del grupo de ignifugantes, agentes antigoteo, agentes deslizantes y desmoldeantes, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, otras cargas y sustancias de refuerzo así como colorantes y pigmentos.

- 40 Con relación a esta invención, se usan las referencias "fibras de vidrio largas" y "filamentos" como sinónimos y designan una fibra de vidrio sin fin o continua cuya longitud está únicamente limitada por la capacidad de la bobina sobre la que se enrolla el filamento. La longitud de fibra de los filamentos se determina mediante la longitud de corte del granulado.

- 45 Las composiciones contienen preferiblemente de 30 a 99, preferiblemente de 45 a 95, con especial preferencia de 50 a 95, particularmente de 50 a 90 partes en peso de componente A), de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 40, con especial preferencia de 3 a 35, particularmente de 5 a 30 partes en peso de componente B), de 0,1 a 7, preferiblemente de 0,3 a 7, con especial preferencia de 0,5 a 6, particularmente del 0,8 al 4 % en peso (referido a la

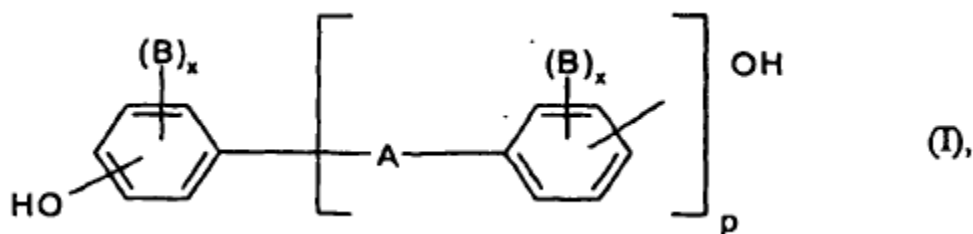
suma de las partes en peso de A) y B), terpolímero B.4 y de 3 a 60, preferiblemente de 3 a 50, con especial preferencia de 5 a 40, con muy especial preferencia de 7 a 35 y particularmente del 7 al 30 % en peso (referido a 100 partes en peso de A) y B)) y componente C.

Componente A

- 5 Los policarbonatos y/o poliester carbonatos aromáticos adecuados según la invención como componente A son conocidos en la bibliografía o son fabricables mediante procedimientos conocidos en la bibliografía (para la fabricación de policarbonatos aromáticos, véase por ejemplo Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como los documentos DE-AS 1.495.626, DE-A 2.232.877, DE-A 2.703.376, DE-A 2.714.544, DE-A 3.000.610, DE-A 3.832.396; para la fabricación de poliester carbonatos aromáticos, por ejemplo el documento DE-A 3.077.934).

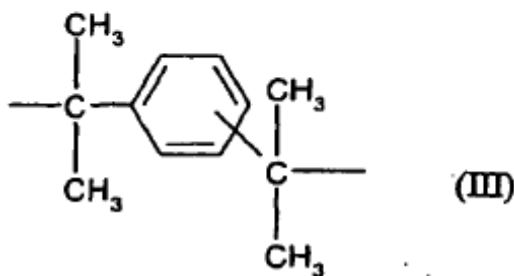
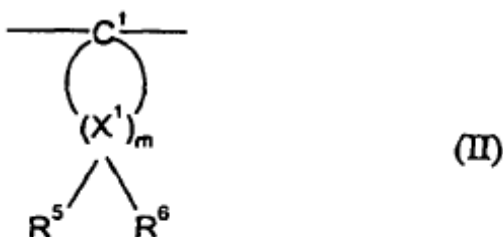
Se realiza la fabricación de policarbonatos aromáticos, por ejemplo, mediante la reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático, preferiblemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfases, eventualmente con el uso de interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles, y eventualmente con el uso de ramificadores trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles.

Son difenoles para la fabricación de policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos preferiblemente aquellos de fórmula (I)



en la que

- 20 A es un enlace sencillo, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, en los que pueden condensarse otros anillos que contienen heteroátomos eventualmente aromáticos, o un resto de fórmula (II) o (III)



- 25 B es respectivamente alquilo C₁ a C₁₂, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo
x es respectivamente independientemente entre sí 0, 1 o 2,

p es 1 o 0, y

R⁵ y R⁶ significan para cada X¹ seleccionables individualmente independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ significa carbono y

5 m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ sean simultáneamente alquilo.

10 Son difenoles preferidos hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis(hidroxifenil)alcanos C₁-C₅, bis(hidroxifenil)cicloalcanos C₅-C₆, bis(hidroxifenil)éteres, bis(hidroxifenil)sulfóxidos, bis(hidroxifenil)cetonas, bis(hidroxifenil)sulfonas y α,α -bis-(hidroxifenil)diisopropilbencenos, así como sus derivados de núcleo bromado y/o de núcleo clorado.

15 Son difenoles especialmente preferidos 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano. Se prefiere particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

Pueden usarse los difenoles individualmente o como cualquier mezcla. Los difenoles son conocidos en la bibliografía u obtenibles según procedimientos conocidos en la bibliografía.

20 Para la fabricación de policarbonatos aromáticos termoplásticos, son interruptores de cadena adecuados, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-*tert*-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]fenol según el documento DE-A 2.842.005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con un total de 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo, como 3,5-di-*tert*-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-*tert*-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)fenol. Las cantidades de interruptores de cadena para usar ascienden en general a entre el 0,5 y el 10 % en moles, referidas a la suma molar de los difenoles respectivamente usados.

25 Los policarbonatos y poliestercarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios ponderados (Mw, medidos por ejemplo mediante ultracentrifugación o medida de difusión) de 10.000 a 200.000, preferiblemente de 15.000 a 80.000.

30 Los policarbonatos y poliestercarbonatos aromáticos termoplásticos pueden ramificarse de modo conocido, a saber preferiblemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, referido a la suma de los difenoles usados, de compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres y más grupos fenólicos.

35 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la fabricación de copolicarbonatos según la invención como componente A, pueden usarse también del 1 al 25 % en peso, preferiblemente del 2,5 al 25 % en peso (referido a la cantidad total de difenoles para usar) de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxilo. Estos son conocidos (por ejemplo por el documento US 3.419.634) o fabricables mediante procedimientos conocidos en la bibliografía. Se describe la fabricación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano, por ejemplo, en el documento DE-A 3.334.782.

Son policarbonatos preferidos, además de homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol-A con hasta el 15 % en moles, referido a las sumas molares de difenoles, de otros difenoles citados como preferidos o especialmente preferidos, particularmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

40 Son preferiblemente dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático para la fabricación de poliestercarbonatos aromáticos los dicloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

Se prefieren especialmente mezclas de dicloruros de diácido de ácido isoftálico y ácido tereftálico en relación entre 1:20 y 20:1.

45 En la fabricación de poliestercarbonatos, se usa conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado ácido bifuncional.

50 Como interruptor de cadena para la fabricación de poliestercarbonatos aromáticos, se tienen en consideración, aparte de los monofenoles ya citados, sus ésteres de ácido clorocarbónico, así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos que pueden estar sustituidos eventualmente con grupos alquilo C₁-C₂₂ o por átomos de halógeno, así como cloruros de ácido monocarboxílico alifático C₂ a C₂₂.

La cantidad de interruptores de cadena asciende respectivamente al 0,1 al 10 % en moles, referido en el caso de

interruptores de cadena fenólicos a los moles de difenoles, y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a los moles de dicloruros de ácido dicarboxílico.

Los poliester carbonatos aromáticos pueden contener incluidos también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

5 Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser lineales así como ramificados de modo conocido (véanse igualmente para ello los documentos DE-A 2.940.024 y DE-A 3.007.934).

10 Pueden usarse como agentes de ramificación, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico trifuncionales o más, como tricloruro del ácido trimesínico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (referidas al dicloruro de ácido dicarboxílico usado) o fenoles trifuncionales o más, como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)benceno, 1,1,1-tri(4-hidroxifenil)etano, tri-(4-hidroxifenil)fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)ciclohexil]propano, 2,4-bis(4-hidroxifenilisopropil)fenol, tetra-(4-hidroxifenil)metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]fenoxi)metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri(4-hidroxifenil)metil]benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles, referido a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden presentarse con los difenoles, los agentes de ramificación de cloruro de ácido pueden incorporarse junto con los dicloruros de ácido.

20 En los poliester carbonatos aromáticos termoplásticos, la proporción de unidades estructurales de carbonato puede variar a voluntad. Preferiblemente, la proporción de grupos carbonato asciende hasta el 80 % en moles, preferiblemente hasta el 50 % en moles, referida a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como la de carbonato de los poliester carbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o distribuida estadísticamente en policondensado.

Las poliamidas adecuadas según la invención son conocidas o fabricables según procedimientos conocidos en la bibliografía.

25 Las poliamidas adecuadas según la invención son homopoliamidas o copoliamidas conocidas y mezclas de estas poliamidas. Pueden ser poliamidas parcialmente cristalinas y/o amorfas. Son adecuadas como poliamidas parcialmente cristalinas poliamida 6, poliamida 6,6, mezclas y los correspondientes copolimerizados de estos componentes. Además, se tienen en consideración poliamidas parcialmente cristalinas cuyo componente ácido está compuesto total o parcialmente por ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebáico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, cuyo componente diamina está compuesto total o parcialmente por m- y/o p-xililendiamina y/o hexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y/o isofofondiamina y cuya composición es conocida en principio.

Han de citarse además poliamidas que se fabrican total o parcialmente a partir de lactamas de 7 a 12 átomos de carbono en el anillo, eventualmente con el uso conjunto de uno o varios de los componentes de partida anteriormente citados.

35 Son poliamidas parcialmente cristalinas especialmente preferidas poliamida 6 y poliamida 6,6, y sus mezclas. Pueden usarse como poliamidas amorfas productos conocidos. Se obtienen mediante policondensación de diaminas como etilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, m- y/o p-xililendiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, bis-(4-aminociclohexil)propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodicyclohexilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilcyclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)norbornano y/o 1,4-diaminometilcyclohexano con ácidos dicarboxílicos como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

45 Son también adecuados copolímeros que se obtienen por policondensación de varios monómeros, y además copolímeros que contienen ácido ϵ -aminocaproico, ácido ω -aminoundecanoico o ácido ω -aminoláurico o sus lactamas.

50 Son poliamidas amorfas especialmente adecuadas las poliamidas fabricadas a partir de ácido isoftálico, hexametilendiamina y otras diaminas como 4,4'-diaminodicyclohexilmetano, isofofondiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)norborneno; o a partir de ácido isoftálico, 4,4'-diaminodicyclohexilmetano y ϵ -caprolactama; o a partir de ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodicyclohexilmetano y laurilactama; o a partir de ácido tereftálico y la mezcla isomérica de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina.

En lugar de 4,4'-diaminodicyclohexilmetano puro, pueden usarse también mezclas de los isómeros de posición de diaminodicyclohexilmetano que se componen de

del 70 al 99 % en moles de isómeros de 4,4'-diamino,

del 1 al 30 % en moles de isómeros de 2,4'-diamino y

del 0 al 2 % en moles de isómeros de 2,2'-diamino,

eventualmente de las correspondientes diaminas altamente condensadas, que se obtienen mediante hidrogenación de diaminodifenilmetano de calidad técnica. El ácido isoftálico puede estar sustituido hasta un 30 % por ácido tereftálico.

Las poliamidas presentan preferiblemente una viscosidad relativa (medida en una solución al 1 % en peso en m-cresol a 25 °C) de 2,0 a 5,0, con especial preferencia de 2,5 a 4,0.

Las poliamidas pueden estar contenidas solas o en cualquier mezcla entre sí en el componente A.

Componente B

El componente B comprende uno o varios polimerizados de injerto de

B.1 5 al 95, preferiblemente del 30 al 90 % en peso de al menos un monómero vinílico de

B.2 95 al 5, preferiblemente del 70 al 10 % en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea <10 °C, preferiblemente <0 °C, con especial preferencia < -20 °C.

La base de injerto B.2 tiene en general un tamaño medio de partícula (valor de d_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferiblemente de 0,1 a 5 μm , con especial preferencia de 0,2 a 1 μm .

Los monómeros B.1 son preferiblemente mezclas de

B.1.1 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos de núcleo sustituido (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o éster alquílico $\text{C}_1\text{-C}_8$ del ácido metacrílico (como metacrilato de metilo y metacrilato de etilo) y

B.1.2 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o éster alquílico $\text{C}_1\text{-C}_8$ de ácido (met)acrílico (como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *tert*-butilo) y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleinimida).

Se seleccionan los monómeros B.1.1 preferidos de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros B.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo.

Son monómeros especialmente preferidos B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

Son bases de injerto B.2 adecuadas para el polimerizado de injerto B, por ejemplo, cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M, así como aquellos basados en etileno/propileno y eventualmente dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.

Son bases de injerto B.2 preferidas cauchos diénicos (por ejemplo, basados en butadieno, isopreno, etc.) o mezclas de cauchos diénicos o copolimerizados de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, según B.1.1 y B.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 se encuentre por debajo de <10 °C, preferiblemente <0 °C, con especial preferencia <-10 °C.

Se prefiere especialmente el caucho de polibutadieno puro.

Son polimerizados B especialmente preferidos, por ejemplo, polimerizados ABS (ABS de emulsión, masa y suspensión), como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 2.035.390 (=US-PS 3.644.574) o DE-A 2.248.242 (=GB-PS 1.409.275) o en "Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie", vol. 19 (1980), pág. 280 y siguientes. La proporción de gel de la base de injerto B.2 asciende al menos al 30 % en peso, preferiblemente al menos al 40 % en peso (medida en tolueno).

Los copolimerizados de injerto B se fabrican mediante polimerización radicalica, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o masa, preferiblemente mediante polimerización en emulsión o masa.

Son cauchos de injerto especialmente adecuados también los polimerizados ABS, que se fabrican mediante iniciación rédox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-P 4.937.285.

Son preferiblemente cauchos de acrilato adecuados según B.2 del polimerizado B los polimerizados de ésteres alquílicos de ácido acrílico, eventualmente con hasta el 40 % en peso, referido a B.2, de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Pertenecen a los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos ésteres alquílicos C₁-C₈, por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferiblemente ésteres halogenoalquílicos C₁-C₈ como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

Para la reticulación, pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Son ejemplos preferidos de monómeros para reticular los ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados de 3 a 8 átomos de carbono y alcoholes insaturados monohidroxílicos de 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados de 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales como divinilbencenos y trivinilbencenos, pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

Son monómeros para reticular preferidos metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados.

Son monómeros para reticular especialmente preferidos los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloihexahidro-s-triazina y trialilbencenos. La cantidad de monómero para reticular asciende preferiblemente a 0,02 a 5, particularmente al 0,05 al 2 % en peso, referida a la base de injerto B.2.

En monómeros cíclicos para reticular con al menos tres grupos etilénicamente insaturados, es ventajoso limitar la cantidad a menos del 1 % en peso de base de injerto B.2.

Son "otros" monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferidos que pueden servir, además de los ésteres de ácido acrílico, eventualmente para la fabricación de la base de injerto B.2, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α-metilestireno, acrilamidas, vinilalquil C₁-C₆-éteres, metacrilato de metilo y butadieno. Son cauchos de acrilato preferidos como base de injerto B.2 los polimerizados en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

Son otras bases de injerto adecuadas como B.2 los cauchos de silicona con sitios activos de injerto, como se describen en los documentos DE-A 3.704.657, DE-A 3.704.655, DE-A 3.631.540 y DE-A 3.631.539.

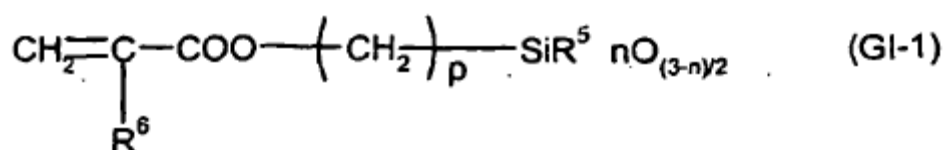
Se emplean como cauchos de acrilato de silicona adecuados aquellos cuya fabricación se describe en los documentos JP 08.259.791-A, JP 07.316.409-A y EP-A 0.315.035. Los contenidos correspondientes de estas solicitudes son asumidos en esta solicitud.

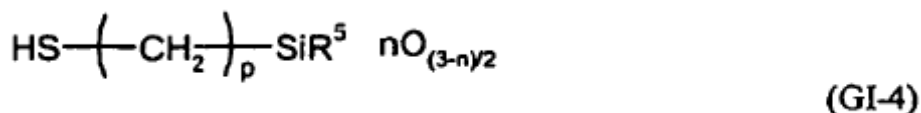
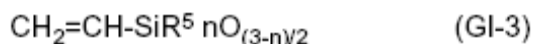
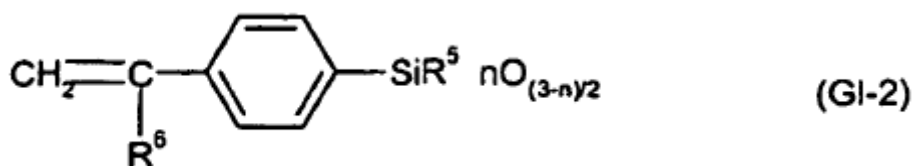
El componente de poliorganosiloxano en el caucho compuesto de acrilato de silicona puede fabricarse mediante reacción de un organosiloxano y un agente de reticulación multifuncional en un proceso de polimerización en emulsión. Es además posible integrar sitios activos de injerto en el caucho mediante la adición de organosiloxanos insaturados adecuados.

El organosiloxano es en general cíclico, conteniendo las estructuras de anillo preferiblemente de 3 a 6 átomos de Si. Se citan como ejemplos hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, trimetiltrifenilciclotrisiloxano, tetrametiltetrafenilciclotetrasiloxano, octaifenilciclotetrasiloxano, que pueden usarse solos o en mezcla de dos o más compuestos. El componente de organosiloxano debería participar en la constitución de la proporción de silicona del caucho de acrilato de silicona con al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 70 % en peso, referido a la proporción de silicona en el caucho de acrilato de silicona.

Se usan como agentes de reticulación en general compuestos de silano trifuncionales o tetrafuncionales. Se citan como ejemplos especialmente preferidos de ellos: trimetoximetilsilano, trietoxifenilsilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetrabutoxisilano y agentes de reticulación tetrafuncionales, particularmente tetraetoxisilano. La cantidad de agente de ramificación asciende en general al 0 al 30 % en peso (referida al componente de poliorganosiloxano en el caucho de acrilato de silicona).

Para la incorporación de sitios activos de injerto al componente de poliorganosiloxano del caucho de acrilato de silicona, se emplean preferiblemente compuestos que forman una de las siguientes estructuras:





en las que

- 5 R^5 significa metilo, etilo, propilo o fenilo,
 R^6 significa hidrógeno o metilo,
 n significa 0, 1 o 2 y
 p significa un número de 1 a 6.

- 10 El (met)acrililoxisilano es un compuesto preferido para la formación de la estructura (GI-1). Son (met)acrililoxisilanos preferidos, por ejemplo, β -metacrililoxietildimetoximetilsilano, γ -metacrililoxipropildimetoximetilsilano, γ -metacrililoxipropiltrimetoxisilano, γ -metacrililoxipropildietoximetilsilano y γ -metacrililoxibutildietoximetilsilano.

Los vinilsiloxanos, particularmente tetrametiltetravinilciclotetrasiloxano, son capaces de formar la estructura GI-2.

- 15 Por ejemplo, el p-vinilfenildimetoximetilsilano puede formar la estructura GI-3. γ -mercaptopropildimetoximetilsilano, γ -mercaptopropilmetoximetilsilano, γ -mercaptopropildietoximetilsilano y demás pueden formar la estructura (GI-4).

La cantidad de estos compuestos asciende a 0 a 10, preferiblemente al 0,5 al 5 % en peso (referido al componente de poliorganosiloxano).

El componente de acrilato en el caucho compuesto de acrilato de silicona puede fabricarse a partir de (met)acrilatos de alquilo, agentes de reticulación y unidades monoméricas de injerto activo.

- 20 Se citan como ejemplos preferiblemente de (met)acrilatos de alquilo acrilatos de alquilo como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilatos de alquilo como metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-laurilo, y de forma especialmente preferida, acrilato de n-butilo.

- 25 Se emplean como agentes reticulantes compuestos multifuncionales. Se citan como ejemplos de ellos: dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de 1,4-butilenglicol.

Se emplean para la introducción de sitios activos de injerto, por ejemplo, los siguientes compuestos, solos o en mezcla: metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo y metacrilato de alilo. El metacrilato de alilo puede funcionar también como agente de reticulación. Estos compuestos se usan en cantidades del 0,1 al 20 % en peso, referidas al componente de caucho de acrilato en el caucho compuesto de acrilato de silicona.

- 30 Los procedimientos para la fabricación de los cauchos compuestos de acrilato de silicona usados preferiblemente en las composiciones según la invención, así como su injerto con monómeros, se describen por ejemplo en los documentos US-A 4.888.388, JP 08.259.791 A2, JP 07.316.409A y EP-A 0.315.035. Se tienen en cuenta como base de injerto B.2 para el polímero de injerto B tanto aquellos cauchos compuestos de acrilato de silicona cuyos componentes de silicona y acrilato forman una estructura de núcleo-cubierta como aquellos que forman una red en la que los componentes de acrilato y silicona se intercalan entre sí ("interpenetrating network").

La polimerización de injerto de las bases de injerto anteriormente descritas puede llevarse a cabo en suspensión, dispersión o emulsión. Se prefiere la polimerización en emulsión continua o discontinua. Esta polimerización de

injerto se lleva a cabo con iniciadores radiclicos (por ejemplo, peróxidos, compuestos azoicos, hidroperóxidos, persulfatos, perfosfatos) y eventualmente empleando emulsionantes aniónicos, por ejemplo sales de carboxonio, sales de ácido sulfnico o sulfatos orgánicos. A este respecto, forman se polimerizados de injerto con altos rendimientos de injerto, es decir, una gran proporción del polimerizado de los monómeros de injerto se une químicamente al caucho.

Para la constitución de la capa de injerto B.1, se emplean preferiblemente mezclas de

B.1.1 del 0 al 80 % en peso, preferiblemente del 0 al 50 % en peso, particularmente del 0 al 25 % en peso (referido al recubrimiento de injerto) de compuestos vinilaromticos o compuestos vinilaromticos de núcleo sustituido (como por ejemplo estireno, α -metilestireno, p-metilestireno), cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y

B.1.2 del 100 al 20 % en peso, preferiblemente del 100 al 50 % en peso, particularmente del 100 al 75 % en peso (referido al recubrimiento de injerto) de monómeros seleccionados del grupo de ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico (como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *terc*-butilo) y derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (como anhídrido maleico y *N*-fenilmaleinimida).

De forma especialmente preferida, el recubrimiento de injerto está compuesto por uno o una mezcla de varios ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico puros, particularmente por un metacrilato de metilo puro.

El contenido de gel de la base de injerto B.2 se determina a 25 C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H. Krmer, R. Kuhn, "Polymeranalytik I und II", Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

El tamaño medio de partícula d₅₀ es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente un 50 % en peso de las partículas. Puede determinarse mediante medida de ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, "Kolloid, Z. und Z. Polymere" 250 (1972), 782-1796).

El componente B puede comprender además uno o varios (co)polimerizados vinílicos termoplásticos B.3.

Son adecuados como (co)polimerizados vinílicos B.3 polimerizados de al menos un monómero del grupo de compuestos aromáticos vinílicos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son particularmente adecuados (co)polimerizados de

B.3.1 50 a 99, preferiblemente 60 a 80 partes en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos de núcleo sustituido como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido metacrílico como metacrilato de metilo y metacrilato de etilo) y

B.3.2 1 a 50, preferiblemente 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico (como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *terc*-butilo) y/o ácidos carboxílicos insaturados (como ácido maleico) y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleinimida).

Los (co)polimerizados B.3 son de tipo resina, termoplásticos y exentos de caucho.

Se prefiere especialmente el copolimerizado de B.3.1 estireno y B.3.2 acrilonitrilo.

Se prefieren especialmente además terpolímeros B.4 de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico. La cantidad de anhídrido maleico en el terpolímero asciende en general a 0,2 a 5, preferiblemente al 0,1 al 1,5 % en moles (véase también el documento EP-A 785 234). Los terpolímeros se usan preferiblemente como compatibilizadores. Las composiciones contienen en general de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,3 a 7, con especial preferencia de 0,5 a 6, particularmente del 0,8 al 4 % en peso, (referido a A y B) de terpolímero B.4.

Los (co)polimerizados según B.3 son conocidos y pueden fabricarse mediante polimerización radicálica, particularmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o masa. Los (co)polimerizados poseen preferiblemente pesos moleculares medios Mw (media ponderada, calculada por dispersión de luz o sedimentación) de entre 1.5000 y 200.000.

Componente C

Se usan como componente C fibras de vidrio largas que representan una fibra de vidrio sin fin o continua cuya longitud está únicamente limitada por la capacidad de la bobina sobre la que se enrolla el filamento. La longitud de fibra resultante en el granulado termoplástico se determina mediante la longitud de corte del granulado, es decir, la

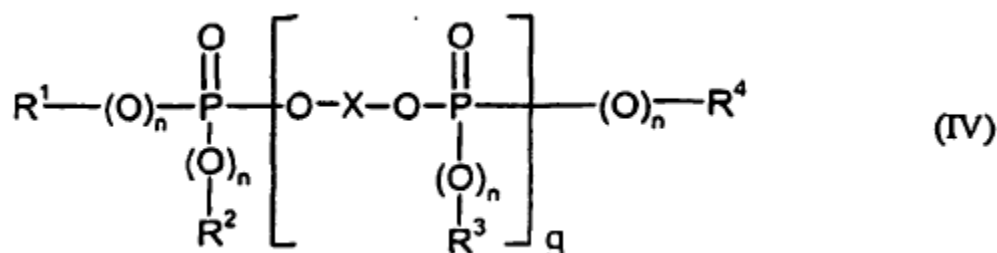
longitud de corte del granulado es de 5 a 50 mm, preferiblemente de 5 a 30 mm, con especial preferencia de 7 a 25 mm (la expresión "granulado" designa con respecto a la invención los gránulos de plástico. El granulado es la forma habitual en que están comercialmente disponibles las composiciones termoplásticas con o sin aditivos). Normalmente, un filamento de fibra tiene un diámetro de 7 a 25, preferiblemente de 7 a 21 μm .

5 Las fibras de vidrio largas pueden estar modificadas en la superficie con el denominado apresto y están empapadas o impregnadas con los termoplásticos o combinaciones de termoplásticos usados. Para garantizar buenas propiedades mecánicas en el granulado que contiene fibra de vidrio resultante, y sobre todo en los elementos de construcción fabricados a partir del mismo, debe conseguirse una humectación o impregnación lo mejor posible. Se describen técnicas de impregnación, por ejemplo, en los documentos WO 95/28266 y US 6.530.246 B1.

10 Las composiciones pueden contener otros aditivos (componente D). Así, pueden dotarse de resistencia a la llama por la adición de aditivos adecuados (particularmente composiciones basadas en policarbonato). Se citan como ejemplos de agentes ignífugantes compuestos halogenados, particularmente basados en cloro y bromo, así como compuestos que contienen fósforo.

15 Preferiblemente, las composiciones contienen agentes ignífugantes que contienen fósforo de los grupos de ésteres de ácido fosfórico y fosfónico, fosfonataminas y fosfazenos monoméricos y oligoméricos, pudiendo emplearse también mezclas de varios componentes seleccionados de uno o distintos de estos grupos como agente ignífugante. Pueden usarse también otros compuestos de fósforo no mencionados aquí especialmente solos o en cualquier combinación con otros agentes ignífugantes.

20 Son ésteres de ácido fosfórico o fosfónico monoméricos y oligoméricos preferidos los compuestos de fósforo de fórmula general (IV)



en la que

25 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí respectivamente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ eventualmente halogenado, respectivamente cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_6$ eventualmente sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y/o halógeno, preferiblemente cloro o bromo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$,

n significa independientemente entre sí 0 o 1

q significa 0 a 30 y

X significa un resto aromático mononucleado o polinucleado de 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado de 2 a 30 átomos de C que está sustituido con OH y puede contener hasta 8 enlaces éter.

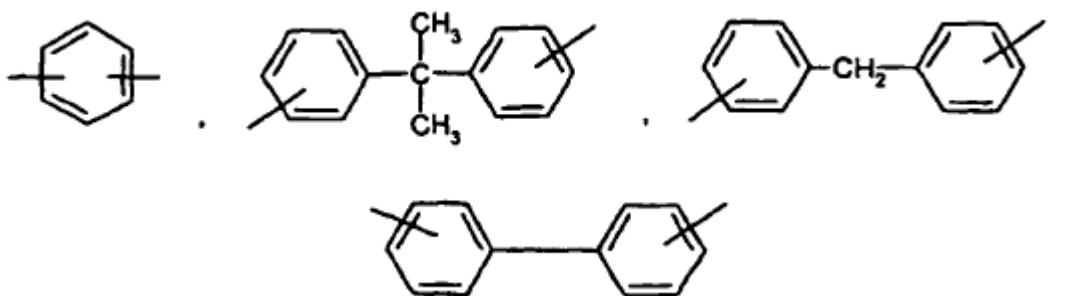
30 Preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente entre sí alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo o fenilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$. Los grupos aromáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden a su vez estar sustituidos con grupos halógeno y/o alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$. Son restos arilo especialmente preferidos cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, así como los correspondientes derivados bromados y clorados de los mismos.

35 X en la fórmula (IV) significa preferiblemente un resto aromático mononucleado o polinucleado de 6 a 30 átomos de C. Este deriva preferiblemente de difenoles de fórmula (I).

n en la fórmula (IV) puede ser, independientemente entre sí, 0 o 1, preferiblemente n es igual a 1.

Q representa valores de 0 a 30. Los componentes de la fórmula (IV) pueden presentarse también como mezclas, los valores de q son entonces medias numéricas de 0,3 a 20, con especial preferencia de 0,5 a 10, particularmente de 0,5 a 6.

40 X representa con especial preferencia



o sus derivados clorados o bromados, particularmente X deriva de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. Con especial preferencia, X deriva de bisfenol A.

5 Las composiciones contienen agentes ignifugantes en general en una cantidad de 0,5 a 25, preferiblemente del 1 al 20 % en peso referida a (100 partes de A) y B)).

El empleo de ésteres del ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV), que derivan de bisfenol A, es especialmente ventajoso, ya que las composiciones dotadas con este compuesto de fósforo presentan una resistencia a la fractura por tensión e hidrólisis especialmente alta, así como una tendencia especialmente baja a la formación de depósitos en el procesamiento de moldeo por inyección. Además, puede lograrse con estos agentes ignifugantes una
10 termoestabilidad dimensional especialmente alta.

Son compuestos monofosfóricos de fórmula (IV) particularmente fosfato de tributilo, fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri(isopropilfenilo), fosfatos de arilo halogenosustituídos, éster dimetilico del ácido metilfosfónico, éster difenilico del ácido metilfosfónico, éster dietilico del ácido fenilfosfónico, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina.
15

Son conocidos compuestos de fósforo como componente D de fórmula (IV) (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0.363.608, EP-A 0.640.655) o pueden fabricarse de modo análogo según procedimientos conocidos (por ejemplo, "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", vol. 18, pág. 301 y siguientes. 1979; Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. 12/1, pág. 43; Beilstein vol. 6, pág. 177).

20 Los valores medios de q pueden determinarse determinando mediante procedimientos conocidos (cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de permeación en gel (CPG)) la composición de la mezcla de fosfato (distribución de peso molecular) y calculando así los valores medios de q.

Pueden citarse como otros agentes ignifugantes compuestos halogenados orgánicos como decabromobisfeniléter, tetrabromobisfenol, compuestos halogenados orgánicos como bromuro de amonio, compuestos nitrogenados como melamina, resinas de melamina-formaldehído, compuestos de hidróxido inorgánicos como hidróxido de Mg o Al, compuestos inorgánicos como óxidos de antimonio, metaborato de bario, hidroxoantimoniato, óxido de circonio, hidróxido de circonio, óxido de molibdeno, molibdato de amonio, borato de cinc, borato de amonio, metaborato de bario, talco, silicato, óxido de silicio y óxido de estaño, así como compuestos de siloxano.
25

Los agentes ignifugantes se usan a menudo en combinación con los denominados agentes antigoteo, que reducen la tendencia del material a gotear en llamas en caso de incendio. Por ejemplo, se citan aquí compuestos de las clases de sustancia de poliolefinas fluoradas, siliconas, así como fibras de aramida. Estas pueden emplearse también en las composiciones según la invención. Preferiblemente, se usan poliolefinas fluoradas como agente antigoteo.
30

Las poliolefinas fluoradas son conocidas y se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0.640.655. Se comercializan, por ejemplo, con la marca Teflon® 30N de DuPont.
35

Las poliolefinas fluoradas pueden usarse tanto en forma pura como en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de poliolefinas fluoradas con emulsiones de polimerizados de injerto (componente B) o con una emulsión de un copolimerizado, preferiblemente basado en estireno/acrilonitrilo, mezclándose la poliolefina fluorada como emulsión con una emulsión del polimerizado de injerto o el copolimerizado y coagulando a continuación.

40 Además, las poliolefinas fluoradas pueden usarse como precompuesto con el polimerizado de injerto (componente B) o un copolimerizado, preferiblemente basado en estireno/acrilonitrilo. Las poliolefinas fluoradas se mezclan en forma de polvo con un polvo o granulado de polimerizado de injerto o copolimerizado y se combinan en estado fundido en general a temperaturas de 200 a 330 °C en equipos habituales como amasadores internos, extrusores o extrusores de doble husillo.

Las poliolefinas fluoradas pueden usarse también en forma de una mezcla maestra que se fabrica mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado en presencia de una dispersión acuosa de la poliolefina fluorada. Son componentes monoméricos preferidos estireno, acrilonitrilo y sus mezclas. El polimerizado se usa después de precipitación ácida y posterior secado en forma de polvo fluido.

- 5 El coagulado, precompuesto o mezcla maestra poseen habitualmente contenidos de sólidos en las poliolefinas fluoradas del 5 al 95 % en peso, preferiblemente del 7 al 60 % en peso.

Los agentes antigoteo pueden estar contenidos en la composición según la invención en una cantidad de preferiblemente el 0,05 al 5 % en peso, con especial preferencia del 0,1 al 1 % en peso, y del modo más preferible del 0,1 al 0,5 % en peso (referida a A) y B)).

- 10 Las masas de moldeo según la invención pueden contener además al menos uno de los aditivos habituales como agentes deslizantes y desmoldeantes, por ejemplo, tetraestearato de pentarritritol, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores y, además de los materiales inorgánicos con la relación de aspecto seleccionada, materiales inorgánicos con otra geometría, como otras cargas y reforzantes, así como colorantes y pigmentos.

- 15 Los componentes A) y B) y eventualmente otros aditivos se fabrican mezclando los constituyentes respectivos de forma conocida y combinando y extruyendo en estado fundido a temperaturas de 200 a 300 °C en equipos habituales como amasadores internos, extrusores y extrusores de doble husillo.

- 20 El mezclado de los constituyentes individuales puede realizarse de forma conocida tanto sucesiva como simultáneamente, a saber tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a temperatura mayor. Las fibras de vidrio largas se añaden a la construcción como los denominados haces de mechas o de fibras de vidrio continuos en que se introduce también el termoplástico o combinación termoplástica fundida (véanse los documentos WO 95/28266 y US 6.530.246 B1). Esto significa que las fibras de vidrio largas, y otras fibras como fibras de carbono o aramida, se someten continuamente al proceso de humectación o impregnación (representación esquemática según la Fig. 1). El número de filamentos individuales en una mecha asciende a 200 a 20.000, preferiblemente de 300 a 10.000, con especial preferencia de 500 a 2.000.

- 25 Las masas de moldeo según la invención pueden usarse para la fabricación de cuerpos de moldeo de cualquier tipo. Estos pueden fabricarse mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimiento de moldeo por soplado. Es otra forma de procesamiento la fabricación de cuerpos de moldeo mediante embutición de las placas o láminas anteriormente fabricadas.

- 30 Las fibras de vidrio se presentan en las piezas de moldeo resultantes a una longitud media de fibra de 0,5 a 50 mm, preferiblemente de 1,0 a 40 mm, con especial preferencia de 1,5 a 15 mm, presentando al menos una proporción de más del 40 %, preferiblemente de más del 70 %, con especial preferencia de más del 80 % de las fibras de vidrio una longitud de más de 1 mm.

Los filamentos están dispuestos unidireccionalmente en el granulado de fibra de vidrio.

- 35 Los termoplásticos reforzados con fibra de vidrio según la invención poseen buenas propiedades mecánicas que superan a los denominados termoplásticos reforzados con fibras cortas. Los termoplásticos reforzados con fibras cortas se refieren a materiales en que se mezclan las fibras como vidrio cortado en un extrusor con los demás componentes. Normalmente, los termoplásticos reforzados con fibra corta muestran una longitud de fibra de vidrio en el granulado de 0,2 a 0,5 mm. Las fibras se presentan en el granulado en fibras cortas revueltas, es decir no ordenadas.

- 40 Son ejemplos de cuerpos de moldeo fabricados a partir de termoplásticos reforzados con fibra de vidrio según la invención láminas, perfiles, carcasas de cualquier tipo, por ejemplo para cubículos de automóviles como tableros de instrumentos, electrodomésticos como exprimidores, máquinas de café, batidoras; para maquinaria de oficina como monitores, impresoras, copiadoras; para placas, tubos, conductos de instalación eléctrica, ventanas, puertas y perfiles para el sector de la construcción, interiorismo y aplicaciones de exterior; en el campo de la electrotécnica como para interruptores y enchufes.

- 45 Es por ello objeto de la presente invención también un procedimiento para la fabricación de masas de moldeo reforzadas con fibras largas que contienen al menos un polímero seleccionado del grupo de poliamidas, policarbonatos, poliestercarbonatos, polimerizados y copolímeros de injerto, así como un terpolímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico.

- 50 Se prefiere el procedimiento para la fabricación de composiciones termoplásticas según la invención en forma de granulado caracterizado porque

- i) se humedece un haz de fibras de vidrio largas, ascendiendo el diámetro del filamento de fibra a 7 a 25 μm , con la mezcla fundida de eventualmente al menos un polímero seleccionado del grupo de poliamidas,

poli carbonatos y poli ester carbonatos, con la mezcla fundida de al menos un polímero seleccionado del grupo de polimerizados y copolímeros de injerto y con la mezcla fundida de un terpolímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico,

ii) se enfría y

5 iii) se corta el haz de fibras humedecido a un granulado con una longitud de corte de 5 a 50 mm.

Se prefiere particularmente el procedimiento para la fabricación de composiciones termoplásticas según la invención en forma de granulado caracterizado porque

10 i) se humedece un haz de fibras de vidrio largas, ascendiendo el diámetro del filamento de fibra a 7 a 25 μm , con la mezcla fundida de al menos un polímero seleccionado del grupo de poliamidas, poli carbonatos y poli ester carbonatos, con la mezcla fundida de al menos un polímero seleccionado del grupo de polimerizados y copolímeros de injerto y con la mezcla fundida de un terpolímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico,

ii) se enfría y

iii) se corta el haz de fibras humedecido a un granulado con una longitud de corte de 5 a 50 mm.

15 Los siguientes ejemplos sirven para una ilustración adicional de la invención.

Ejemplos

Los componentes dados en las tablas 1 y 2 e ilustrados brevemente a continuación se combinan en un amasador interno 3-1 o ZSK-25 a aproximadamente 240 °C. Se fabrican los cuerpos de moldeo en una máquina de moldeo por inyección de tipo Arburg 270 E a 240-260 °C.

20 Se realiza el tratamiento de las fibras de vidrio largas según el documento WO 95/28266, véase también la Fig. 1.

Componente A1

Poli carbonato lineal basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de 1,24, medida en CH_2Cl_2 como disolvente a 25 °C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente A2

25 Poli carbonato lineal basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de 1,28, medida en CH_2Cl_2 como disolvente a 25 °C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente B1

30 Polimerizado de injerto de 40 partes en peso de un copolimerizado de estireno y acrilonitrilo en proporción de 73:27 y 60 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado en forma de partícula (diámetro medio de partícula $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$), fabricado mediante polimerización en emulsión.

Componente B2

Copolimerizado de estireno/acrilonitrilo con una relación en peso de estireno/acrilonitrilo de 72:28 y una viscosidad intrínseca de 0,55 dl/g (medida en dimetilformamida a 20 °C).

Componente B3

35 Metablen SRK200, caucho compuesto de silicona-acrilato de butilo injertado con estireno/acrilonitrilo de la compañía Mitsubishi Rayon Co. Ltd. Tokio, Japón.

Componente B4

Terpolímero de estireno/acrilonitrilo con el 66,4 % en peso de estireno, el 32,5 % en peso de acrilonitrilo y el 1,1 % en peso de anhídrido maleico; índice de fluidez: 8,5 g/10 min (200 °C, 5 kg de carga).

40 Componente C1

R43SX6 Type 30® (fibra de vidrio larga, diámetro medio 17 μm), Owens Corning (*Battice, Bélgica*).

Componente C2

Fibras de vidrio (CS 7942, compañía Bayer AG, Leverkusen, Alemania), cortadas, la longitud media es 4,5 mm.

Se usan como aditivos estearato de pentaeritrita (PETS) y estabilizador de fosfito.

Se usan las siguientes composiciones A y B en los ejemplos 1 a 10:

- A: 17,9 partes en peso de A1
- 5 43,0 partes en peso de A2
- 5,4 partes en peso de B3
- 23,3 partes en peso de B2
- 0,4 partes en peso de PETS
- 0,1 partes en peso de estabilizador de fosfito
- 10 B: 60,9 partes en peso de A1
- 14,3 partes en peso de B1
- 14,3 partes en peso de B2
- 0,5 partes en peso de PETS
- 0,1 partes en peso de estabilizador de fosfito.
- 15 La composición C es una mezcla que contiene la composición A o B y eventualmente otros componentes con respectivamente un 20 % en peso de fibras de vidrio largas (componente C1) o respectivamente con el 10 o el 20 % en peso de fibras de vidrio (componente C2) a la que se añaden los componentes adicionales citados en la Tabla 1. Ya que la dosificación de fibra de vidrio larga puede asociarse con desviaciones despreciables, se da en la Tabla 1 y 2 la proporción de fibra determinada después del molido.
- 20 La resistencia a la tracción se determina según la norma ISO EN 527, el módulo E según la norma ISO 527, la resistencia al impacto Charpy (sin entalla) según la norma ISO 179 1eU.

Tabla 1. Composiciones de policarbonato y sus propiedades.

Ejemplo	Composición C		Resistencia a la tracción MPa	Módulo E MPa	Charpy sin entalla kJ/m ²	Normalización al 20 % en peso de fibra de vidrio de los valores normalizados ¹⁾ de proporción de fibra molida		
	A o B + eventualmente B4 + B2 (% en peso)	+ C1 o C2 (% en peso)				Resistencia a la tracción MPa	Módulo E MPa	Charpy sin entalla kJ/m ²
A comp.	A	19,8 de C1	91,70	7110	27	92,63	7182	27,27
2	A + 1 % de B4	19,8 de C1	94,20	7221	28,7	95,15	7294	28,99
3	A + 2 % de B4	19,9 de C1	93,90	7199	25,2	94,37	7235	25,33
4	A + 3 % de B4	20,2 de C1	95,00	7334	25,6	94,06	7261	25,35
5	A + 2 % de B4 + 5% de B2	20,3 de C1	99,00	7381	26	98,54	7272	25,62
6	A + 2 % de B4 + 10 % de B2	20,5 de C1	100,80	7701	23,9	98,34	7513	23,32

Ejemplo	Composición C		Resistencia a la tracción MPa	Módulo E MPa	Charpy sin entalla kJ/m ²	Normalización al 20 % en peso de fibra de vidrio de los valores normalizados ¹⁾ de proporción de fibra molida		
	A o B + eventualmente B4 + B2 (% en peso)	+ C1 o C2 (% en peso)				Resistencia a la tracción MPa	Módulo E MPa	Charpy sin entalla kJ/m ²
7	A + 2 % de B4 + 15 % de B2	20,2 de C1	99,20	7815	23,1	98,22	7738	22,87
8	B + 2 % de B4	22,4 de C1	101,40	7296	33,3	90,54	6514	29,73
9 (comp.)	B	20 de C2	77	5900	20	77	5900	20
10 (comp.)	A	10 de C2	75	4200	24	75	4200	24
1) La normalización al 20 % en peso de proporción de fibra de vidrio se basa en la suposición de que a bajas desviaciones del 20 % en peso existe una relación lineal entre la cantidad de fibras de vidrio y la propiedad. Ya que el contenido de fibras de vidrio en el granulado puede variar a causa de oscilaciones en la dosificación, se da el contenido "real" de fibras de vidrio en el granulado (determinado en estado molido de una muestra incinerada)								

Tabla 2: Composiciones y sus propiedades

Ejemplo	B2 (% en peso)	B4 (% en peso)	C1 (% en peso)	Charpy sin entalla (kJ/mm ²)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo E (GPa)	Alargamiento de rotura (%)
11 (comp.)	66	0	33,6	19,4	127	10,8	1,35
12	65,9	0,5	33,6	26,8	148	11,3	1,52
13	65,0	1,0	34,0	29,1	150	12,0	1,59
14	64,6	1,5	33,9	31,8	148	11,9	1,53
15	65,5	2,0	32,5	32,1	151	11,8	1,59
16	65,1	2,5	32,4	31,6	155	12,0	1,63

REIVINDICACIONES

1. Composición consistente en:
 - a)
 - A) al menos un polímero seleccionado del grupo de policarbonatos y poliestercarbonatos y
 - 5 B) al menos un polímero de injerto que contiene
 - B.1 del 5 al 95 % en peso de al menos un monómero vinílico
 - B.2 del 95 al 5 % en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea <10 °C, y
 - B.3 opcionalmente un copolímero termoplástico exento de caucho de tipo resina.
 - 10 b) del 0,1 al 7 % en peso de un terpolímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico y
 - c) fibras de vidrio largas, ascendiendo el diámetro del filamento de fibra a 7 a 25 µm, y
 - d) al menos un aditivo seleccionado del grupo de los ignifugantes, agentes antigoteo, agentes deslizantes y desmoldeantes, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, otras cargas y sustancias de refuerzo así como colorantes y pigmentos.
- 15 2. Composición según la reivindicación 1, en la que la cantidad de anhídrido maleico en el terpolímero b) asciende al 0,2 al 5 % en moles.
3. Composiciones según la reivindicación 1, en las que el copolímero B.3 está compuesto por
 - B.3.1 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos de núcleo sustituido y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido metacrílico y
 - 20 B.3.2 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico y/o ácidos carboxílicos insaturados (como ácido maleico) y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleinimida).
4. Procedimiento para la fabricación de composiciones termoplásticas en forma de granulado, caracterizado por que
 - 25 i) se humedece un haz de fibras de vidrio largas, ascendiendo el diámetro del filamento de vidrio a 7 a 25 µm, con la mezcla fundida de
 - a)
 - A) al menos un polímero seleccionado del grupo de policarbonatos y poliestercarbonatos, y
 - 30 B) al menos un polímero de injerto que contiene
 - B.1 5 a 95 de al menos un monómero vinílico
 - B.2 95 a 5 de una o varias bases de injerto de temperaturas de transición vítrea <10 °C, y
 - B.3 opcionalmente un copolímero termoplástico de tipo resina exento de caucho,
 - 35 b) del 0,1 al 7 % en peso de un terpolímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico, y
 - d) al menos un aditivo seleccionado del grupo de los agentes ignifugantes, agentes antigoteo, agentes deslizantes y desmoldeantes, agente de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, otras cargas y sustancias reforzantes así como colorantes y pigmentos,
 - ii) se enfría y
 - 40 iii) se corta el haz de fibras humedecido en gránulos con una longitud de corte de 5 a 50 mm.
 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la longitud de corte del granulado en iii) asciende a 5 a 30 mm.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la longitud de corte del granulado en iii) asciende a 7 a 25 mm.
7. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la longitud de corte del granulado en iii) asciende a 7 a 21 mm.
- 5 8. Cuerpo de moldeo que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las fibras de vidrio largas C) se presentan en cuerpos de moldeo con una longitud media de fibra de 0,5 a 50 mm.
9. Cuerpo de moldeo según la reivindicación 8, en el que las fibras de vidrio largas C) se presentan con una longitud media de fibra de 1,5 a 15 mm.
- 10 10. Cuerpo de moldeo según la reivindicación 8, en el que al menos una proporción de más del 40 % de las fibras de vidrio presentan una longitud de más de 1 mm.
11. Cuerpo de moldeo según la reivindicación 8, en el que al menos una proporción de más del 70 % de las fibras de vidrio presentan una longitud de más de 1 mm.
12. Perfiles, carcasas, placas, tubos, conductos de instalación eléctrica, ventanas, puertas, interruptores y enchufes que contienen una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.

15

Fig. 1

