(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 515 440**

(51) Int. Cl.:
C08K 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2011** **E 11720543 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014** **EP 2576676**

(54) Título: **Materiales de moldeo termoplásticos reforzados a base de poliarilen-éteres**

(30) Prioridad:

26.05.2010 EP 10163853

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2014

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

WEBER, MARTIN;
MALETZKO, CHRISTIAN y
VÖLKEL, MARK

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 515 440 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

Materiales de moldeo termoplásticos reforzados a base de poliarilen-éteres

La presente invención se refiere a materiales de moldeo termoplásticos que se componen de los siguientes componentes:

(A) al menos un poliarilen-éter (A1) con de media como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y al menos un poliarilen-éter (A2) con de media al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,
(B) al menos un material de relleno en forma de fibra o en forma de partícula y
(C) opcionalmente aditivos y/o agentes auxiliares de procesamiento adicionales.

Además la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención, a su uso para la producción de piezas moldeadas, fibras, espumas o películas y las piezas moldeadas, fibras, espumas y películas que pueden obtenerse de este modo.

Los poliarilen-éteres pertenecen al grupo de los materiales termoplásticos de alto rendimiento y debido a su alta resistencia a productos químicos y resistencia térmica se usan en aplicaciones de altas exigencias. Los poliarilen-éteres son amorfos y presentan por lo tanto con frecuencia una resistencia insuficiente contra medios agresivos. Además, los poliarilen-éteres presentan también una alta viscosidad en fundido, lo que afecta especialmente al procesamiento para dar piezas moldeadas demasiado grandes por medio de fundición inyectada. La alta viscosidad en fundido es en particular desventajosa en la producción de materiales de moldeo con alta carga de material de relleno o de fibra.

El procesamiento para dar unidades complejas requiere con frecuencia un claro aumento de la temperatura de la masa durante la fundición inyectada hasta de 390 a 410 °C, lo que en muchos casos lleva a un empeoramiento indeseado de las propiedades de procesamiento. La tendencia a reacciones secundarias indeseadas en la masa fundida, que llevan en particular a la formación del peso molecular y/o a reticulación, se caracteriza por la denominada estabilidad en fundido. Un signo cuantitativo de la estabilidad en fundido resulta en particular de la relación de la velocidad de flujo volumétrico de la masa fundida (MVR), determinada en dos tiempos de tratamiento diferentes a una temperatura dada.

El documento US 2003/0022964 A1 da a conocer materiales de moldeo termoplásticos reforzados con fibras de vidrio a base de poliarilen-etersulfonas. Las fibras de vidrio se trataron previamente con una cera de poliolefina. La solicitud no da a conocer ninguna enseñanza con respecto a los grupos terminales de las poliarilen-etersulfonas.

El documento WO 03/033565 A1 da a conocer materiales de moldeo termoplásticos a base de poliarilen-etersulfonas con una estabilidad en fundido mejorada. Para este fin se añaden a los materiales de moldeo poliarilen-etersulfonas con unidades que se derivan de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano. Los materiales de moldeo pueden contener opcionalmente materiales de relleno. La solicitud no da a conocer ninguna enseñanza con respecto a los grupos terminales de las poliarilen-etersulfonas.

Por el documento EP-A 855 430 se conocen poliarilen-éteres reforzados con fibra, que contienen poliarilen-éteres funcionalizados para mejorar la tenacidad. Además de una tenacidad mejorada, estos productos muestran también una estabilidad en fundido mejorada. Los materiales de moldeo termoplásticos del documento EP-A 855 430 no presentan propiedades de procesamiento suficientes para todas las aplicaciones. En particular la estabilidad en fundido requiere mejoras adicionales. La solicitud no da a conocer ninguna enseñanza con respecto a los grupos terminales de las poliarilen-etersulfonas.

El objetivo de la presente invención consistía por consiguiente en proporcionar materiales de moldeo termoplásticos reforzados a base de poliarilen-éteres que no presenten las desventajas mencionadas anteriormente o sólo en pequeña medida.

Era objetivo de la presente invención en particular proporcionar materiales de moldeo termoplásticos reforzados a base de poliarilen-éteres, que presenten una estabilidad al procesamiento mejorada con respecto al estado de la técnica también en el caso de altos contenidos en fibra. A este respecto los materiales de moldeo termoplásticos presentarán en particular una alta estabilidad en fundido. Al mismo tiempo los materiales de moldeo termoplásticos presentan buenas propiedades mecánicas, en particular una alta resistencia al impacto, un alto alargamiento de rotura y una alta resistencia a la tracción.

Los objetivos mencionados anteriormente se consiguen mediante los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención. Formas de realización preferidas se desprenden de las reivindicaciones y de la siguiente descripción. Combinaciones de formas de realización preferidas no abandonan el contexto de la presente invención.

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención se componen de los siguientes componentes:

(A) al menos un poliarilen-éter (A1) con de media como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y al menos un poliarilen-éter (A2) con de media al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,
(B) al menos un material de relleno en forma de fibra o en forma de partícula y
(C) opcionalmente aditivos y/o agentes auxiliares de procesamiento adicionales.

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención se componen a este respecto preferentemente del 15 al 98 % en peso del componente (A1), del 1 al 15 % en peso del componente (A2), del 1 al 70 % en peso del componente (B) y del 0 al 40 % en peso del componente (C), dando como resultado la suma de los % en peso de los componentes (A) a (C) el 100 % en peso.

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención se componen de manera especialmente preferente del 20 al 92 % en peso del componente (A1), del 3 al 20 % en peso del componente (A2), del 5 al 60 % en peso del componente (B) y del 0 al 40 % en peso del componente (C), dando como resultado la suma de los % en peso de los componentes (A) a (C) el 100 % en peso.

Los materiales de moldeo termoplásticos se producen preferentemente mediante combinación, es decir mediante mezclado de los componentes en un estado fluido. De manera correspondiente la formulación “materiales de moldeo termoplásticos que se componen de los siguientes componentes” puede equipararse preferentemente con “materiales de moldeo termoplásticos que pueden obtenerse mediante combinación de los siguientes componentes”.

El uso de poliarilen-éteres con alto porcentaje de grupos terminales fenólicos para aumentar la estabilidad en fundido de materiales de moldeo termoplásticos es, entre otras cosas, sorprendente, porque el experto contaría con reacciones secundarias desventajosas de los grupos reactivos. Debido a la reactividad de los grupos terminales fenólicos, las poliarilen-etersulfonas de este tipo se usan por ejemplo como componente reactivo para resinas epoxídicas.

Los componentes individuales se explican en detalle a continuación.

Componente A

De acuerdo con la invención los materiales de moldeo termoplásticos contienen al menos un poliarilen-éter (A1) con de media como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y al menos un poliarilen-éter (A2) con de media al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero. La expresión “de media” significa a este respecto un promedio en número.

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención contienen a este respecto preferentemente al menos el 15 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 20 % en peso, en particular al menos el 25 % en peso del componente (A1) y preferentemente al menos el 1 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 3 % en peso, en particular al menos el 4 % en peso del componente (A2), en cada caso con respecto al peso total de los componentes (A) a (C).

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención contienen además preferentemente como máximo el 98 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 92 % en peso, en particular como máximo el 85 % en peso del componente (A1) y preferentemente como máximo el 20 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 15 % en peso, en particular como máximo el 12 % en peso del componente (A2), en cada caso con respecto al peso total de los componentes (A) a (C).

Por grupo terminal fenólico se entiende en el contexto de la presente invención un grupo hidroxilo, que está unido a un núcleo aromático y que puede encontrarse opcionalmente también desprotonado. Es conocido por el experto que un grupo terminal fenólico, mediante escisión de un protón a consecuencia de la acción de una base, puede encontrarse también como un denominado grupo terminal fenolato. La expresión grupos terminales fenólicos comprende por lo tanto expresamente tanto grupos fenolato como grupos OH aromáticos.

Es además evidente para el experto que los grupos terminales fenólicos son reactivos y pueden encontrarse en los materiales de moldeo termoplásticos en forma al menos parcialmente reaccionada.

La determinación del porcentaje de grupos terminales fenólicos tiene lugar preferentemente mediante valoración potenciométrica de los poliarilen-éteres usados. Para ello se disuelve el polímero en dimetilformamida y se valora con una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio en tolueno/metanol. La detección del punto final tiene lugar mediante potenciometría. La determinación del porcentaje de grupos halógeno tiene lugar preferentemente por medio de espectroscopía atómica.

A partir del porcentaje en peso de grupos terminales fenólicos con respecto al peso total del polímero (m^{OH}) y el peso molecular promedio en número (M_n^P) el experto puede determinar, de acuerdo con métodos conocidos, el número medio de grupos terminales fenólicos por cadena de polímero (n^{OH}) suponiendo cadenas de polímero estrictamente lineales de acuerdo con la siguiente fórmula: $n^{OH} = m^{OH}$ [en % en peso] /100 * M_n^P [en g/mol] * 1/17.

Como alternativa puede calcularse el número medio de grupos terminales fenólicos por cadena de polímero (n^{OH}) presuponiendo cadenas de polímero estrictamente lineales, conociendo al mismo tiempo el porcentaje en peso de grupos terminales Cl (m^{Cl}) suponiendo que existen exclusivamente grupos terminales OH y grupos Cl, tal como sigue: $n^{OH} = 2 / (1 + (17/35{,}45 * m^{Cl} / m^{OH}))$. El experto conoce cómo están adaptados los métodos de cálculo en el caso de grupos terminales distintos de Cl.

Sin desear limitarse, existe la idea de que el componente (A2), a consecuencia de su alto contenido en grupos terminales fenólicos reactivos sirve como compatibilizador para los componentes de los materiales de moldeo termoplásticos. Además existe la idea de que el componente (A1), con su alto contenido en grupos terminales inertes, mejora adicionalmente el perfil de propiedades de los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención, de modo que la presencia de poliarilen-éteres con grupos terminales fenólicos por un lado y de poliarilen-éteres con grupos terminales inertes por otro lado, actúa de manera sinérgica con respecto a las propiedades de los materiales de moldeo termoplásticos.

La producción de poliarilen-éteres con control simultáneo de los grupos terminales es conocida por el experto y se describe en detalle adicionalmente más adelante. Los poliarilen-éteres conocidos presentan habitualmente grupos terminales halógeno, en particular F o Cl, o grupos terminales fenolato u OH fenólicos, pudiendo convertirse estos últimos de manera conocida en grupos terminales estables, en particular grupos terminales $-OCH_3$.

Preferentemente los poliarilen-éteres (A1) presentan como máximo el 0,01 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 0,005 % en peso de grupos terminales fenólicos con respecto a la cantidad en peso del componente (A1). Preferentemente los poliarilen-éteres (A2) presentan al menos el 0,15 % en peso, en particular al menos el 0,18 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,2 % en peso de grupos terminales fenólicos con respecto a la cantidad en peso del componente (A2), en cada caso calculado como cantidad en peso de OH.

El límite superior teórico respectivo para el contenido en grupos terminales fenólicos en los componentes (A1) o (A2) resulta del número de grupos terminales disponibles por molécula (dos en el caso de poliarilen-éteres lineales) y la longitud de cadena promedio en número. Los cálculos correspondientes son conocidos por el experto.

Preferentemente el número medio de grupos terminales fenólicos del componente (A1) por cadena de polímero asciende a de 0 a 0,1, en particular de 0 a 0,08, de manera especialmente preferente de 0 a 0,05, de manera muy especialmente preferente de 0 a 0,02, en particular preferentemente como máximo a 0,01.

Preferentemente el número medio de grupos terminales fenólicos del componente (A2) por cadena de polímero asciende a de 1,6 a 2, en particular de 1,7 a 2, de manera especialmente preferente de 1,8 a 2, de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 2.

En una forma de realización especialmente preferida el componente (A) es una mezcla del 60 al 99 % en peso de poliarilen-éter (A1) y del 1 al 40 % en peso de poliarilen-éter (A2), en cada caso con respecto a la cantidad en peso del componente (A).

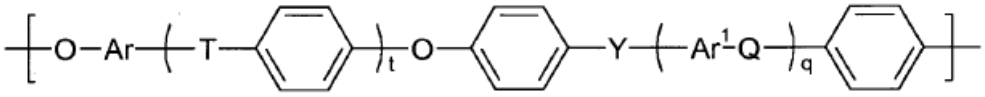
En esta forma de realización preferida el componente (A) se compone de manera especialmente preferente del 70 al 98 % en peso, en particular del 80 al 97 % en peso, del constituyente mencionado (A1) y del 2 al 30 % en peso, en particular del 3 al 20 % en peso, del constituyente mencionado (A2), en cada caso con respecto a la cantidad en peso del componente (A).

Los poliarilen-éteres (A1) y (A2) de acuerdo con la presente invención, a excepción de los grupos terminales, ser iguales o estar construidos a partir de diferentes unidades y/o pueden presentar un peso molecular diferente, siempre que puedan mezclarse aún completamente entre sí.

Sin embargo se prefiere cuando los constituyentes (A1) y (A2) presentan estructuralmente una amplia coincidencia, en particular están construidos a partir de las mismas unidades, es decir se diferencian únicamente en el tipo de grupos terminales. Además se prefiere cuando los constituyentes (A1) y (A2) presentan un peso molecular similar y en particular el peso molecular promedio en número de un componente es como máximo un 30 % mayor que el del otro componente.

Los poliarilen-éteres son conocidos por el experto como clase de polímero. En principio se tienen en cuenta todos los poliarilen-éteres conocidos por el experto y/o que pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos como constituyente del componente (A). Métodos correspondientes se explican adicionalmente más adelante. Preferentemente los constituyentes del componente (A) son poliarilen-etersulfonas.

Poliarilen-éteres (A1) y (A2) conocidos en el contexto del componente (A) están construidos independientemente entre sí a partir de unidades de fórmula general I:



(I),

en la que los símbolos t, q, Q, T, Y, Ar y Ar^1 presentan los siguientes significados:

t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,
Q, T, Y: independientemente entre sí en cada caso un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, $-SO_2-$, S=O, C=O, -N=N- y $-CR^aR^b-$, representando R^a y R^b independientemente entre sí en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12}, alcoxilo C_1-C_{12} o arilo C_6-C_{18}, y en la que por lo menos uno de Q, T e Y representa $-SO_2-$ y
Ar, Ar^1: independientemente entre sí un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de carbono.

En el caso de que Q, T o Y, en las condiciones mencionadas anteriormente, sea un enlace químico, entonces ha de entenderse que el grupo adyacente a la izquierda y el grupo adyacente a la derecha se encuentran directamente enlazados entre sí a través de un enlace químico.

Preferentemente, Q, T e Y en la fórmula I se seleccionan no obstante independientemente entre sí de -O- y $-SO_2-$, con la condición de que por lo menos uno del grupo que consiste en Q, T e Y representa $-SO_2-$.

Siempre que Q, T o Y sean $-CR^aR^b-$, R^a y R^b representan independientemente entre sí en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12}, alcoxilo C_1-C_{12} o arilo C_6-C_{18}.

Los grupos alquilo C_1-C_{12} preferidos comprenden grupos alquilo saturados, lineales y ramificados con de 1 a 12 átomos de carbono. En particular han de mencionarse los siguientes restos: resto alquilo C_1-C_6, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, 2- o 3-metil-pentilo y restos de cadena más larga tales como heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo no ramificado y los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

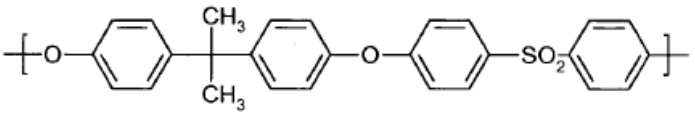
Como restos alquilo en los grupos alcoxilo C_1-C_{12} que pueden usarse mencionados anteriormente se tienen en cuenta los grupos alquilo definidos anteriormente de manera adicional con de 1 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, los restos cicloalquilo que pueden usarse comprenden en particular restos cicloalquilo C_3-C_{12}, tales como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo y -trimetilo.

Ar y Ar^1 significan independientemente entre sí un grupo arileno C_6-C_{18}. Partiendo de los productos de partida descritos más adelante, Ar se deriva preferentemente de una sustancia aromática rica en electrones, que puede atacarse de manera ligeramente electrófila, que se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2, 7-dihidroxinaftaleno, o, siempre que t = 1, el grupo Ar- -fenileno se deriva preferentemente de compuestos del grupo que consiste en bisfenol A, bisfenol S y 4,4'-bisfenol. Preferentemente Ar^1 es un grupo arileno C_6- o C_{12} no sustituido.

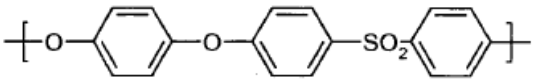
Como grupos arileno C_6-C_{18} Ar y Ar^1 se tienen en cuenta en particular grupos fenileno, tales como 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno, grupos naftileno, tales como por ejemplo 1,6-, 1,7-, 2,6- y 2,7-naftileno, así como los grupos arileno derivados de antraceno, fenantreno y naftaceno.

Preferentemente, Ar y Ar^1 en la forma de realización preferida de acuerdo con la fórmula I se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en 1,4-fenileno, 1,3-fenileno y naftileno, en particular 2,7-dihidroxinaftileno.

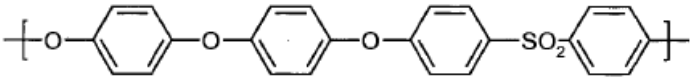
Poliarilen-éteres (A1) y (A2) preferidos en el contexto del componente (A) son aquellos que contienen al menos una de las siguientes unidades recurrentes la a Io:



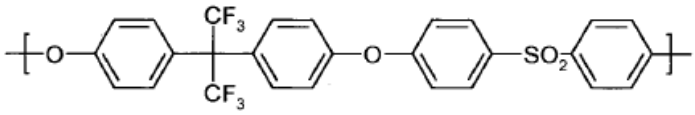
Ia

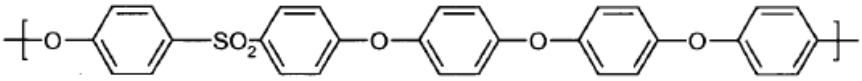


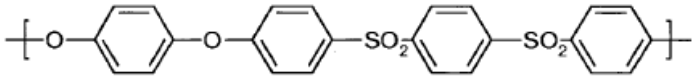
Ib

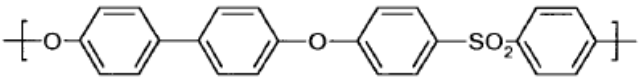


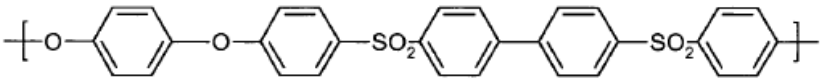
Ic

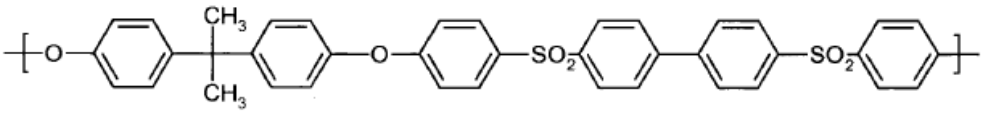

Id

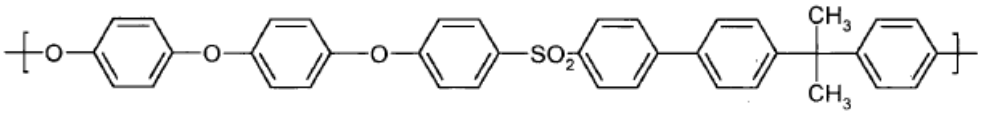

Ie

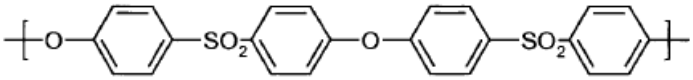

If

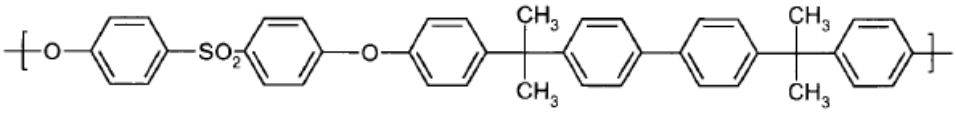

Ig

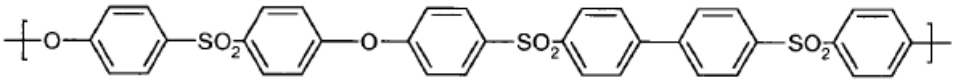

Ih

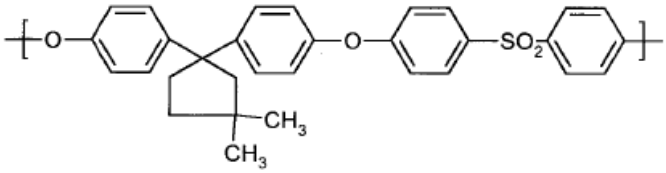

Ii

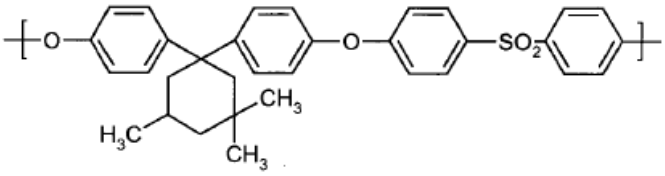

Ij


Ik


Il


Im


In


Io

Además de las unidades preferentemente presentes la a Io se prefieren también aquellas unidades, en las que una o varias unidades de 1,4-fenileno, que proceden de hidroquinona, están sustituidas con unidades de 1,3-fenileno, que proceden de resorcina o por unidades de naftileno, que proceden de dihidroxinaftaleno.

Como unidades de fórmula general I se prefieren especialmente las unidades Ia, Ig y Ik. Además se prefiere especialmente cuando los poliarilen-éteres del componente (A) están construidos esencialmente a partir de una clase de unidadesde fórmula general I, en particular a partir de una seleccionada de Ia, Ig e Ik.

En una forma de realización especialmente preferida Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T es un enlace químico e Y = SO_2. Poliarilen-etersulfonas especialmente preferidas construidas a partir de la unidad de repetición mencionada anteriormente se denominan polifenilensulfona (PPSU). En esta forma de realización especialmente preferida en particular tanto el componente (A1) como el componente (A2) se compone de al menos una poliarilen-etersulfona del tipo PPSU.

En una forma de realización especialmente preferida adicional Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = C $(CH_3)_2$ e Y = SO_2. Poliarilen-etersulfonas especialmente preferidas construidas a partir de la unidad de repetición mencionada anteriormente se denominan polisulfona (PSU). En esta forma de realización especialmente preferida en particular tanto el componente (A1) como el componente (A2) se compone de al menos una poliarilen-etersulfona del tipo PSU.

En una forma de realización especialmente preferida adicional Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = Y = SO_2. Poliarilen-etersulfonas especialmente preferidas construidas a partir de la unidad de repetición mencionada anteriormente se denominan polietersulfona (PESU). En esta forma de realización adicional especialmente preferida en particular tanto el componente (A1) como el componente (A2) se compone de al menos una poliarilen-etersulfona del tipo PESU.

Abreviaturas tales como PPSU, PESU y PSU corresponden en el contexto de la presente invención a la norma DIN EN ISO 1043-1:2001.

En general los poliarilen-éteres (A1) y (A2) preferidos presentan pesos moleculares medios M_n (promedio en número) en el intervalo de 5.000 a 60.000 g/mol y viscosidades relativas de 0,20 a 1,5 dl/g. Las viscosidades relativas de los poliarilen-éteres se determinan en disolución de N-metilpirrolidona al 1 % en peso a 25 ºC de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1.

Los poliarilen-éteres (A1) y (A2) de la presente invención presentan preferentemente pesos moleculares promedio en peso M_w de 10.000 a 150.000 g/mol, en particular de 15.000 a 120.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 18.000 a 100.000 g/mol, determinados por medio de cromatografía de permeación en gel en el disolvente dimetilacetamida frente a poli(metacrilato de metilo) de estrecha distribución como patrón.

Procedimientos de producción, que llevan a los poliarilen-éteres mencionados anteriormente, son conocidos para el experto y se describen por ejemplo en Herman F. Mark, “Enciclopedia of Polymer Science and Technology”, tercera edición, Volumen 4, 2003 en las páginas 2 a 8 así como en Hans R. Krichelsdorf, “Aromatic Polyethers” en: Handbook of Polymer Synthesis, segunda edición, 2005 en las páginas 427 a 443.

Se prefiere especialmente la reacción de por lo menos un compuesto aromático con dos sustutiyentes halógeno y por lo menos un compuesto aromático con dos grupos funcionales, que son reactivos frente a los sustituyentes halógeno mencionados anteriormente, en disolventes polares apróticos en presencia de carbonato alcalino libre de agua, en particular carbonato de sodio, de potasio, de calcio o mezclas de los mismos, prefiriéndose muy especialmente carbonato de potasio. Una combinación especialmente adecuada es N-metilpirrolidona como disolvente y carbonato de potasio como base.

Preferentemente los poliarilen-éteres (A1) presentan o bien grupos halógeno, en particular grupos terminales de cloro, o grupos terminales eterificados, en particular grupos terminales de alquil éter, que pueden obtenerse mediante reacción de los grupos terminales OH o fenolato con agentes de eterificación adecuados.

Agentes de eterificación adecuados son por ejemplo halogenuro de alquilo o de arilo monofuncional, por ejemplo cloruro, bromuro o yoduro de alquilo C_1-C_6, preferentemente cloruro de metilo, o cloruro, bromuro o yoduro de bencilo, o mezclas de los mismos. Grupos terminales preferidos en el contexto de los poliarilen-éteres del componente (A) son halógeno, en particular cloro, alcoxilo, en particular metoxilo, ariloxilo, en particular fenoxilo, o benciloxilo.

A continuación se discute la producción de los poliarilen-éteres (A2). Un procedimiento preferido para la producción de poliarilen-éteres del componente (A2) se describe a continuación y comprende las siguientes etapas en el orden a-b-c:

(a) proporcionar al menos un poliarilen-éter (A2*) en presencia de un disolvente (L), que presenta un contenido en grupos terminales fenólicos que corresponde al componente (A2) deseado, encontrándose estos grupos terminales fenólicos como grupos terminales fenolato, y que está construido preferentemente a partir de unidades de fórmula general I tal como se definió anteriormente,
(b) añadir al menos un ácido, preferentemente al menos un ácido carboxílico polifuncional, y
(c) obtener el poliarilen-éter del componente (A2) como sólido.

La provisión del poliarilen-éter (A2*) tiene lugar a este respecto preferentemente en forma de una disolución en el disolvente (L).

La provisión de los poliarilen-éteres (A2*) descritos puede tener lugar en principio de distinta manera. Por ejemplo puede ponerse en contacto un poliarilen-éter (A2*) correspondiente directamente con un disolvente adecuado y usarse directamente, es decir sin reacción adicional, en el procedimiento de acuerdo con la invención. Como alternativa pueden usarse prepolímeros de poliarilen-éteres y llevarse a reaccionar en presencia de un disolvente, generándose los poliarilen-éteres (A2*) descritos en presencia del disolvente.

La provisión del poliarilen-éter o de los poliarilen-éteres (A2*) en la etapa (a) tiene lugar sin embargo preferentemente mediante reacción de al menos un compuesto de partida de estructura X-Ar^a-Y (s1) con al menos un compuesto de partida de estructura HO-Ar^b-OH (s2) en presencia de un disolvente (L) y de una base (B), en las que

- Y es un átomo de halógeno,
- X se selecciona de átomo de halógeno en y OH y
- Ar^a y Ar^b representan independientemente entre sí un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

La relación de (s1) y (s2) se selecciona a este respecto de modo que se genera el contenido deseado en grupos terminales fenólicos. Los compuestos de partida adecuados son conocidos por el experto o pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos. Se prefieren especialmente hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7- dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, bisfenol A y 4,4'-dihidroxibifenilo como compuesto de partida (s2).

En principio es también posible usar compuestos trifuncionales en medida limitada. En este caso se generan estructuras ramificadas. Siempre que se use un compuesto de partida (s2) trifuncional, se prefiere 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

Las relaciones en cantidades que van a usarse resultan en principio de la estequiometría de la reacción de policondensación que transcurre con escisión calculada de cloruro de hidrógeno y se ajustan por el experto de manera conocida. Para aumentar sin embargo el número de grupos terminales OH fenólicos, se prefiere un exceso de (s2).

De manera especialmente preferente la relación en moles (s2)/(s1) asciende en esta forma de realización a de 1,005 a 1,2, en particular de 1,01 a 1,15, de manera muy especialmente preferente de 1,02 a 1,1.

Como alternativa puede usarse también un compuesto de partida (s1) con X = halógeno e Y = OH. En este caso tiene lugar el ajuste de un exceso de grupos hidroxilo mediante la adición del compuesto de partida (s2). En este caso la relación de los grupos terminales fenólicos usados con respecto a halógeno asciende preferentemente a de 1,01 a 1,2, en particular de 1,03 a 1,15, de manera muy especialmente preferente de 1,05 a 1,1.

Preferentemente la conversión durante la policondensación asciende al menos a 0,9, mediante lo cual se garantiza un peso molecular suficientemente alto. Siempre que como etapa previa del poliarilen-éter se use un prepolímero, el grado de polimerización se refiere al número de monómeros reales.

Disolventes (L) preferidos son disolventes polares apróticos. Los disolventes adecuados presentan además un punto de ebullición en el intervalo de 80 a 320 °C, en particular de 100 a 280 °C, preferentemente de 150 a 250 °C. Disolventes polares apróticos adecuados son por ejemplo éteres de alto punto de ebullición, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados asimétricos, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-etil-2-pirrolidona y N-metil-2-pirrolidona.

Preferentemente la reacción de los compuestos de partida (s1) y (s2) tiene lugar en los disolventes polares apróticos mencionados (L), en particular N-metil-2-pirrolidona.

Es en sí conocido por el experto que la reacción de grupos OH fenólicos tiene lugar preferentemente en presencia de una base (B), para aumentar la reactividad frente a los sustituyentes halógeno del compuesto de partida (s1).

Preferentemente las bases (B) están libres de agua. Bases adecuadas son en particular carbonato alcalino libre de agua, preferentemente carbonato de sodio, potasio, calcio o mezclas de los mismos, prefiriéndose muy especialmente carbonato de potasio.

Una combinación especialmente preferida es N-metil-2-pirrolidona como disolvente (L) y carbonato de potasio como base (B).

La reacción de los compuestos de partida (s1) y (s2) adecuados se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 250 °C, preferentemente de 100 a 220 °C, limitándose el límite superior de la temperatura por el punto de ebullición del disolvente. La reacción tiene lugar preferentemente en un intervalo de tiempo de 2 a 12 h, en particular de 3 a 8 h.

Ha resultado ser ventajoso llevar a cabo, a continuación de la etapa (a) y antes de la realización de la etapa (b) una

filtración de la disolución de polímero. Para ello se retira el porcentaje de sal formado durante la policondensación así como el cuerpo de gel eventualmente formado.

Ha resultado además ventajoso, ajustar en el contexto de la etapa (a) la cantidad del poliarilen-éter (A2*) con respecto al peso total de la mezcla de poliarilen-éter (A2*) y disolvente (L) a del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso.

En el contexto de la etapa (b) tiene lugar la adición de al menos un ácido, preferentemente al menos un ácido carboxílico polifuncional al poliarilen-éter (A2*) de la etapa (a), preferentemente para la disolución del poliarilen-éter (A2*) en el disolvente (L).

Por “polifuncional” se entiende una funcionalidad de al menos 2. La funcionalidad es el número (opcionalmente medio) de grupos COOH por molécula. Por polifuncional se entiende una funcionalidad de dos o superior. Ácidos carboxílicos preferidos en el contexto de la presente invención son ácidos carboxílicos di- y trifuncionales.

La adición del ácido carboxílico polifuncional puede tener lugar de distinta manera, en particular en forma sólida o líquida o en forma de una disolución, preferentemente en un disolvente, que es miscible con el disolvente (L).

Preferentemente el ácido carboxílico polifuncional presenta un peso molecular promedio en número de como máximo 1500 g/mol, en particular como máximo 1200 g/mol. Al mismo tiempo el ácido carboxílico polifuncional presenta preferentemente un peso molecular promedio en número de al menos 90 g/mol.

Ácidos carboxílicos polifuncionales adecuados son en particular aquellos de acuerdo con la estructura general II:

HOOC-R-COOH (II),

en la que R representa un enlace químico o un resto hidrocarburo con de 1 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente grupos funcionales adicionales, preferentemente seleccionados de OH y COOH.

Ácidos carboxílicos polifuncionales preferidos son ácidos dicarboxílicos C_4 a C_{10}, en particular ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, y ácidos tricarboxílicos, en particular ácido cítrico. Ácidos carboxílicos polifuncionales especialmente preferidos son ácido succínico y ácido cítrico.

Para garantizar una conversión suficiente de los grupos terminales fenolato en grupos terminales fenólicos ha resultado ser ventajoso ajustar la cantidad del ácido carboxílico polufuncional usado o ácidos carboxílicos polifuncionales con respecto a la cantidad de los grupos terminales fenolato.

En el contexto de la etapa (b) se prefiere añadir un ácido carboxílico polifuncional en una cantidad del 25 al 200 % en moles de grupos carboxilo, preferentemente del 50 al 150 % en moles de grupos carboxilo, de manera especialmente preferente del 75 al 125 % en moles de grupos carboxilo, con respecto a la cantidad de sustancia de grupos terminales fenólicos.

Si se dosifica demasiado poco ácido, el comportamiento de precipitación de la disolución de polímero es insuficiente, mientras que en el caso de una clara sobredosificación puede aparecer una coloración del producto durante el procesamiento adicional.

En el contexto de la etapa (c) la obtención del poliarilen-éter (A2) tiene lugar como sólido. En principio se tienen en cuenta distintos procedimientos para la obtención como sólido. Se prefiere sin embargo una obtención de la composición de polímero mediante precipitación.

La precipitación preferida puede tener lugar en particular mediante mezclado del disolvente (L) con un disolvente pobre (L’). Un disolvente pobre es un disolvente, en el que no se disuelve la composición de polímero. Un disolvente pobre de este tipo es preferentemente una mezcla de un no-disolvente y un disolvente. Un no-disolvente preferido es agua. Una mezcla preferida (L’) de un disolvente con un no-disolvente es preferentemente una mezcla del disolvente (L), en particular N-metil-2-pirrolidona y agua. Se prefiere agregar la disolución de polímero de la etapa (b) al disolvente pobre (L’), lo que lleva a la precipitación de la composición de polímero. A este respecto se usa preferentemente un exceso del disolvente pobre. De manera especialmente preferente la adición de la disolución de polímero de la etapa (a) tiene lugar en forma finamente distribuida, en particular en forma de gotas.

Siempre que como disolvente pobre (L’) se use una mezcla del disolvente (L), en particular N-metil-2-pirrolidona, y un no-disolvente, en particular agua, entonces se prefiere una relación de mezclado disolvente: no-disolvente de 1:2 a 1:100, en particular de 1:3 a 1:50.

Como disolvente pobre (L’) se prefiere una mezcla de agua y N-metil-2-pirrolidona (NMP) en combinación con N-metil-2-pirrolidona como disolvente (L). Se prefiere especialmente como disolvente pobre (L’) una mezcla de NMP/agua de 1:3 a 1:50, en particular 1:30.

La precipitación tiene lugar de manera especialmente eficiente cuando el contenido de la composición de polímero en el disolvente (L) con respecto al peso total de la mezcla de composición de polímero y disolvente (L) asciende a

del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 35 % en peso.

El componente (A2) presenta preferentemente un contenido en potasio de como máximo 600 ppm. El contenido en potasio se determina por medio de espectrometría atómica.

Componente B

Los materiales de moldeo termoplásticos de la presente invención contienen al menos un material de relleno en forma de fibra o en forma de partícula, preferentemente en una cantidad de al menos 1, de manera especialmente preferente al menos el 5 %, en particular al menos el 15 % en peso del componente (B), con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C). Los materiales de moldeo termoplásticos de la presente invención se componen preferentemente en como máximo el 70, de manera especialmente preferente como máximo el 60 %, en particular como máximo el 50 % en peso de componente (B) con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C).

Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto en particular materiales de relleno en forma de partícula o en forma de fibra, prefiriéndose especialmente materiales de relleno en forma de fibra.

Materiales de relleno en forma de fibra preferidos son fibras de carbono, whiskers de titanato de potasio, fibras de aramida y fibras de vidrio. Se prefieren muy especialmente fibras de vidrio como componente (B).

Para conseguir una procesabilidad, compatibiliad y efecto de refuerzo adecuados en la matriz de polímero, se recubren las fibras de vidrio preferidas, preferentemente durante su conformación durante el proceso de estricción de fibra concretamente con un recubrimiento compatible con el componente (A) y que mejora las propiedades de adherencia de las fibras de vidrio. Los revestimientos correspondientes son en sí conocidos por el experto.

Además del objetivo fundamental del revestimiento, la creación de una conexión entre fibras y matriz de polímero, el agente de revestimiento tiene como objetivo garantizar la capacidad de producción y de procesamiento de las fibras de vidrio. El revestimiento es en general una dispersión o disolución acuosa y se compone por regla general cuantitativamente en su mayoría de uno o varios formadores de película así como uno o varios promotores de adherencia y opcionalmente aditivos adicionales tales como por ejemplo lubricantes, humectantes o sustancias de acción antiestática etc. (véase K. L. Loewenstein: The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers, Elsevier Scientific Publishing Corp. Amsterdam, Londres, Nueva York, 1973).

Ejemplos de polímeros formadores de películas son polímero de epóxido, polímeros de poliéster, poliuretanos, polímeros de acrilo, polímeros de vinilo, mezclas de tales polímeros y copolímeros de monómeros correspondientes, prefiriéndose especialmente poliuretanos.

La combinación de los agentes formadores de película mencionados anteriormente, en particular dispersiones de poliuretano, y promotores de adherencia, preferentemente compuestos de organosilano tales como por ejemplo aminoalquiltrialcoxisilanos, se prefiere especialmente, dado que de este modo se consigue una adherencia adecuada entre el componente (A) y las fibras de vidrio, y por lo tanto propiedades mecánicas adecuadas de las piezas de plástico producidas a partir de estos materiales de moldeo termoplásticos reforzados con fibras de vidrio.

En general las fibras de vidrio usadas tienen un diámetro en el intervalo de 6 a 20 µm. El intervalo preferido mencionado del diámetro es válido también en el caso del uso de fibras de carbono.

La incorporación de las fibras de vidrio puede tener lugar tanto en forma de fibras cortas de vidrio como en forma de hebras sin fin (*rovings*). En la pieza de fundición inyectada acabada la longitud media de las fibras de vidrio se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,08 a 5 mm. Las fibras de carbono o de vidrio pueden usarse también en forma de tejidos, esteras o rovings de seda de vidrio.

Como materiales de relleno en forma de partículas son adecuados ácido silícico amorfo, carbonatos tales como carbonato de magnesio y creta, cuarzo en polvo, mica, los más diversos silicatos tales como arcillas, muscovita, biotita, sozoíta, maletita de estaño, talco, clorita, flogopita, feldespato, silicatos de calcio tales como wollastonita o silicatos de aluminio tales como caolín, especialmente caolín calcinado.

Materiales de relleno en forma de partícula preferidos son aquellos en los que al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso de las partículas presentan un diámetro (el diámetro mayor a través del centro geométrico), determinado en el producto acabado, inferior a 45 µm, preferentemente inferior a 40 µm y cuya denominada relación de aspecto se encuentra en el intervalo de 1 a 25, preferentemente en el intervalo de 2 a 20, determinado en el producto acabado. La relación de aspecto es la relación de diámetro de partícula con respecto al grosor (la extensión mayor con respecto a la extensión menor en cada caso a través del centro geométrico).

Los diámetros de partícula pueden determinarse a este respecto por ejemplo porque se toman imágenes de microscopio electrónico de capas finas de la mezcla de polímero y se recurre al menos a 25, preferentemente al menos a 50 partículas de material de relleno para la evaluación. Así mismo, la determinación de los diámetros de partícula puede tener lugar a través de análisis de sedimentación, de acuerdo con Transactions of ASAE, página 491

(1983). El porcentaje en peso de los materiales de relleno, cuyo diámetro asciende a menos de 40 μm, puede medirse también por medio de análisis de tamizado.

Se prefieren especialmente como materiales de relleno en forma de partícula talco, caolín, tal como caolín calcinado o wollastonita o mezclas de dos o de todos estos materiales de relleno. Entre ellos se prefiere especialmente talco con un porcentaje de al menos el 95 % en peso de partículas con un diámetro inferior a como 40 μm y una relación de aspecto de 1,5 a 25, en cada caso determinado en el producto acabado. Caolín tiene preferentemente un porcentaje de al menos el 95 % en peso de partículas con un diámetro inferior a como 20 μm y una relación de aspecto de 1,2 a 20, en cada caso determinado en el producto acabado.

Los materiales de moldeo termoplásticos pueden contener además aditivos y/o agentes auxiliares de procesamiento adicionales como componente C.

Componente C

La materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener como constituyentes del componente (C) agentes auxiliares, en particular agentes auxiliares de procesamiento, pigmentos, estabilizadores, agentes de protección contra la llama o mezclas de diferentes aditivos. Aditivos habituales son por ejemplo también retardadores de la oxidación, medios contra la descomposición térmica y descomposición mediante luz ultravioleta, lubricantes y agentes de desmoldeo, colorantes y ablandadores.

El componente (C) no comprende preferentemente ningún compuesto orgánico polimérico, en particular no aquellos de la clase de los policondensados. Los poli(sulfuros de arileno) están excluidos como constituyente de los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención.

El porcentaje del componente (C) en el material de moldeo de acuerdo con la invención asciende en particular a desde el 0 hasta el 40, preferentemente desde el 0 hasta el 30 % en peso, en particular del 0 al 20, de manera muy especialmente preferente del 0 al 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (A) a (C). La cantidad mínima preferida de los constituyentes del componente (C), siempre que estén contenidos en los materiales de moldeo de acuerdo con la invención, depende de la naturaleza de los compuestos contenidos.

En caso de que el componente (C) incluya estabilizadores, el porcentaje de estos estabilizadores asciende habitualmente hasta el 2 % en peso, preferentemente del 0,01 al 1 % en peso, en particular del 0,01 al 0,5 % en peso, con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (C).

Los pigmentos y colorantes están contenidos generalmente en cantidades del 0 al 6, preferentemente del 0,05 al 5 y en particular del 0,1 al 3 % en peso, con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (C).

Los pigmentos para la coloración de materiales termoplásticos se conocen en general, véase por ejemplo R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, páginas 494 a 510. Como primer grupos preferido de pigmentos se mencionan pigmentos blancos, tales como óxido de zinc, sulfuro de zinc, blanco de plomo [2 $PbCO_3 \cdot Pb\ (OH)_2$], litopón, blando de antimonio y dióxido de titanio. De las dos modificaciones cristalinas más comunes (tito rutilo y anatasa) del dióxido de titanio se usa en particular la forma de rutilo para la coloración blanca de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención. Los pigmentos de color negro, que pueden usarse de acuerdo con la invención, son negro de óxido de hierro (Fe_3O_4), negro de espinela [$Cu(Cr, Fe)_2O_4$], negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio así como de manera especialmente preferente hollín, que en la mayoría de los casos se usa en forma de negro de humo o de gas. Para ello véase G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), páginas 78 y siguientes.

Para el ajuste de determinados tonos de color pueden usarse pigmentos de color inorgánicos, tales como verde de óxido de cromo o pigmentos de color orgánicos, tales como pigmentos azo o ftalocianinas. Los pigmentos de este tipo son conocidos por el experto.

Retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos, que pueden añadirse a los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención, son por ejemplo halogenuros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo halogenuros de sodio, de potasio, de litio, por ejemplo cloruros, bromuros o yoduros. Además pueden usarse fluoruro de zinc y cloruro de zinc. Así mismo pueden usarse fenoles con impedimento estérico, hidroquinonas, representantes sustituidos de este grupo, aminas aromáticas secundarias, opcionalmente en conexión con ácidos que contienen fósforo o sus sales, y mezclas de estos compuestos, preferentemente en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (C).

Ejemplos de estabilizadores UV son distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, que se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso.

Lubricantes y agentes de desmoldeo, que se añaden por regla general en cantidades de hasta el 1 % en peso con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (C), son alcohol estearílico, ésteres alquílicos y amidas de ácido esteárico así como ésteres del pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. Pueden usarse también dialquilcetonas, por ejemplo diestearilcetona.

Como constituyente preferido, los materiales de moldeo de acuerdo con la invención contienen del 0,1 al 2, preferentemente del 0,1 al 1,75, de manera especialmente preferente del 0,1 al 1,5 % en peso y en particular del 0,1 al 0,9 % en peso (con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (C)) de ácido esteárico y/o estearatos. En principio pueden usarse también otros derivados de ácido esteárico tales como ésteres del ácido esteárico.

El ácido esteárico se produce preferentemente mediante hidrólisis de grasas. Los productos obtenidos a este respecto representan habitualmente mezclas de ácido esteárico y ácido palmítico. Por lo tanto, tales productos tienen un amplio intervalo de reblandecimiento, por ejemplo de 50 a 70 ºC, en función de la composición del producto. Preferentemente se usan productos con un porcentaje de ácido esteárico de más del 20, de manera especialmente preferente más del 25 % en peso. Puede usarse también ácido esteárico puro (> 98 %).

Además, el componente (C) puede incluir también estearatos. Los estearatos pueden producirse o bien mediante reacción de sales de sodio correspondientes con disoluciones de sal de metal (por ejemplo $CaCl_2$, $MgCl_2$, sales de aluminio) o mediante reacción directa del ácido graso con hidróxido de metal (véase por ejemplo Baerlocher Additives, 2005). Preferentemente se usa triestearato de aluminio.

El orden en el que se mezclan los componentes (A) a (C) es aleatorio. Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden producirse según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo extrusión. Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención pueden producirse por ejemplo extruyéndose los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como extrusoras de husillos, preferentemente extrusoras de dos husillos, mezcladora Brabender, mezcladora Banbury o amasadoras y a continuación extruirse. Después de la extrusión se enfría en extruido y se tritura. El orden del mezclado de los componentes puede variarse. De manera correspondiente, pueden mezclarse previamente dos o más de dos componentes, pero también pueden mezclarse conjuntamente todos los componentes.

Para obtener una mezcla lo más homogénea posible, es ventajoso un mezclado intenso. Para ello son necesarios en general tiempos de mezclado medios de 0,2 a 30 minutos a temperaturas de 290 a 400 ºC, preferentemente de 300 a 370 ºC. Después de la extrusión se enfría por regla general el extruido y se tritura.

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden usarse de manera ventajosa para la producción de piezas moldeadas, fibras, espumas o películas. Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención son adecuados en particular para la producción de piezas moldeadas para artículos domésticos, componentes eléctricos o electrónicos así como para la producción de piezas moldeadas para el sector de vehículos, en particular del automóvil.

Los siguientes ejemplos explican en detalle la invención, sin limitarla.

Ejemplos

Mediante el mezclado de los componentes mencionados anteriormente se produjeron los materiales de moldeo termoplásticos reforzados con fibras de vidrio representados en la tabla 1. Para ello se usó una extrusora del tipo ZSK 25 del fabricante Coperion.

Los módulos E, la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura de las muestra se determinó en el ensayo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527 en barras de reborde.

La resistencia al impacto de los productos se determinó en barras ISO de acuerdo con la norma ISO 179 1eU.

El índice de viscosidad de los poliarilen-éteres se determinó en disolución al 1 % en peso en N-metilpirrolidona a 25 ºC de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1.

La fluidez de los materiales de moldeo termoplásticos se determinó por medio de la velocidad de flujo volumétrico de la masa fundida MVR a una temperatura de 320 °C y una masa de 21,6 kg de acuerdo con la norma EN ISO 1133. El tiempo de fusión ascendió a 4 minutos.

Para la caracterización de la estabilidad en fundido se determinaron los siguientes parámetros:

1.) medición del valor MVR tal como se describió anteriormente tras un tiempo de permanencia de 4 así como de 24 minutos a 400 °C. La diferencia resultante del valor MVR(24 min) menos MVR(4 min) se indica en relación con respecto al valor MVR(4 min) en la unidad % y en la tabla abreviado como ΔMVR 24/4.
2.) Se determinó la viscosidad aparente a 410 °C a una velocidad de cizalladura de 1000 s^{-1} en función del tiempo de permanencia en un reómetro capilar. A este respecto se determinó la viscosidad aparente de la masa fundida a la temperatura mencionada anteriormente en función de la velocidad de cizalladura en un

viscosímetro capilar (Göttfert Kapillarviskosimeter Rheograph 2003) con un capilar circular de una longitud de 30 mm y un radio de 0,5 mm, un ángulo de entrada de la boquilla de 180°, un diámetro de recipiente de depósito de la masa fundida de 12 mm y con un tiempo de precalentamiento de 5 minutos. Esto permite la valoración de la estabilidad en fundido con alta carga térmica. Se determinó el cociente entre el valor después de 30 o 45 minutos y el valor inicial (después de 5 minutos) y se abrevia en la tabla 1 como η 30/5 o η 45/5.

Componente A1

Como componente A1-1 se usó una polietersulfona del tipo PESU con un índice de viscosidad de 49,0 ml/g (Ultrason® E 1010 de BASF SE). El producto usado presentaba el 0,16 % en peso de grupos terminales Cl y el 0,21 % en peso de grupos terminales OCH_3.

Como componente A1-2 se usó una polifenilensulfona a base de diclorodifenilsulfona y 4,4'-dihidroxibifenilo (PPSU) con un índice de viscosidad de 66,5 ml/g. El producto presentaba el 0,062 % en peso de grupos terminales Cl y el 0,42 % en peso de grupos terminales OCH_3.

Componente A2

Como componente A2-1 se usó una polietersulfona (PESU) con un índice de viscosidad de 55,6 ml/g, que presentaba 1,91 grupos terminales OH por cadena de polímero (0,20 % en peso de grupos terminales OH) y 0,09 de grupos terminales Cl por cadena de polímero (0,02 % en peso de grupos terminales Cl).

Como componente A2-2 se usó una polifenilensulfona (PPSU) con un índice de viscosidad de 66,8 ml/g, que presentaba 1,97 grupos terminales OH por cadena de polímero (170 mmol/g grupos terminales OH) y 0,03 grupos terminales Cl por cadena de polímero (grupos terminales Cl 2 mmol/g).

Como componente A2-V3 se usó una polietersulfona, que se produjo tal como sigue:

Bajo atmósfera de nitrógeno se disolvieron 577,03 g de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 495,34 g de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y 5,73 g de ácido 4,4'-bis-hidroxifenilvaleriánico en 1053 ml de NMP y se mezclaron con 297,15 g de carbonato de potasio libre de agua. La mezcla de reacción se calentó hasta 190 ºC y se mantuvo durante 6 h a esta temperatura. A continuación se diluyó la mezcla madre con 1947 ml de NMP. Después de enfriar hasta T < 80 ºC se desaguó la suspensión. Mediante filtración se separaron entonces los constituyentes insolubles. La disolución obtenida se precipitó entonces en agua. El polvo blanco obtenido se extrajo entonces varias veces con agua caliente y a continuación se secó a vacío a 140 ºC. El porcentaje de unidades de DPA se determinó en un 0,9 % en moles, el índice de viscosidad del producto era de 46,9 ml/g.

Como componente A2-V4 se usó una polietersulfona, que se produjo tal como sigue:

Bajo atmósfera de nitrógeno se disolvieron 589,95 g de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 368,70 g de 4,4'-di-Hidroxibifenilo y 5,73 g de ácido 4,4'-bis-hidroxifenilvaleriánico en 1538 ml de NMP y se mezclaron con 290,24 g de carbonato de potasio libre de agua. La mezcla de reacción se calentó hasta 190 °C y se mantuvo durante 4 h a esta temperatura. A continuación se diluyó la mezcla madre con 1462 ml de NMP. Después de enfriar hasta T < 80 °C se desaguó la suspensión. Mediante filtración se separaron entonces los constituyentes insolubles. La disolución obtenida se precipitó entonces en agua. El polvo blanco obtenido se extrajo entonces varias veces con agua caliente y a continuación se secó a vacío a 140 ºC. El porcentaje de unidades de DPA se determinó en un 0,87 % en moles, el índice de viscosidad del producto era de 74 ml/g.

Como componente A2-V5 se usó una polietersulfona, que se produjo tal como sigue:

Bajo atmósfera de nitrógeno se disolvieron 587,65 g de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 500,34 g de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona en 1053 ml de NMP y se mezclaron con 290,24 g de carbonato de potasio libre de agua. La mezcla de reacción se calentó hasta 190 °C y se mantuvo durante 6 h a esta temperatura. A continuación se diluyó la mezcla madre con 1947 ml de NMP. Después de enfriar hasta T < 80 °C se desaguó la suspensión. Mediante filtración se separaron entonces los constituyentes insolubles. La disolución obtenida se precipitó entonces en agua. El polvo blanco obtenido se extrajo entonces varias veces con agua caliente y a continuación se secó a vacío a 140 ºC. El porcentaje de grupos terminales Cl ascendió al 0,365 % en peso (103 mmol/kg), el porcentaje de grupos terminales OH al 0,014 % en peso (3,9 mmol/kg), el índice de viscosidad del producto era de 51,2 ml/g.

Componente D

Como componente D-1 se usaron fibras cortadas de vidrio con una longitud de pila de 4,5 mm y un diámetro de fibra de 10 mm, que se había dotado de un revestimiento de poliuretano.

Tabla 1: Propiedades de los materiales de moldeo termoplásticos. La composición de los materiales de moldeo termoplásticos está indicada en partes en peso.

Componente/ensayo	V1	V2	3	4	V5	V6	V7	8	9
A1-1	70	65	65	62,5	62,5	-	-	-	-
A1-2	-	-	-	-	-	70	65	65	62,5
A2-1	-	-	5	7,5	-	-	-	-	-
A2-2	-	-	-	-	-	-	-	5	7,5
A2-V3	-	5	-	-	-	-	-	-	-
A2-V4	-	-	-	-	-	-	5	-	-
A2-V5	-	-	-	-	70	-	-	-	-
D-1	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Módulo E [GPa]	9,2	9,1	9,2	9,2	9,1	8,3	8,3	8,3	8,3
Alargamiento de rotura [%]	2,1	2,4	2,4	2,5	2,1	2,3	2,9	2,7	2,8
Resistencia a la tracción [MPa]	143	153	154	153	144	118	127	126	127
ISO 179 1eU [kJ/m^2]	49	53	54	55	48	45	61	56	57
MVR [ml/10 min] (320 °C, 21,6 kg)	39	37	41	43	38	8,5	8,0	9,4	9,5
ΔMVR24/4 400 °C [%]	31	26	12	10	56	43	40	30	26
η 30/5 a 410 °C	2,5	2,4	1,6	1,5	2,7	2,6	2,5	1,9	1,8
η 45/5 a 410 °C	4,7	4,6	3,1	3,0	4,9	5,7	5,1	3,4	3,2

Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención se caracterizan por una estabilidad en fundido claramente mejorada con, al mismo tiempo, propiedades mecánicas adecuadas.

REIVINDICACIONES

1. Materiales de moldeo termoplásticos que se componen de los siguientes componentes:

(A) al menos un poliarilen-éter (A1) con de media como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y al menos un poliarilen-éter (A2) con de media al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,
(B) al menos un material de relleno en forma de fibra o en forma de partícula y
(C) opcionalmente aditivos y/o agentes auxiliares de procesamiento adicionales.

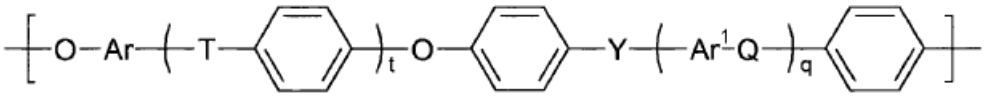
2. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que los poliarilen-éteres (A1) presentan de media como máximo 0,05 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero.

3. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en los que los poliarilen-éteres (A2) presentan de media al menos 1,7 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero.

4. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que se componen del 20 al 92 % en peso del componente (A1), del 3 al 20 % en peso del componente (A2), del 5 al 60 % en peso del componente (B) y del 0 al 40 % en peso del componente (C), dando como resultado la suma de los % en peso de los componentes (A), (B) y (C) el 100 % en peso.

5. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en los que los poliarilen-éteres de los componentes (A1) y (A2) son poliarilen-etersulfonas.

6. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en los que los poliarilen-éteres de los componentes (A1) y (A2) se componen independientemente entre sí a partir de unidades de fórmula general I:



(I)

con los siguientes significados

t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,
Q, T, Y: independientemente entre sí en cada caso un enlace químico o un grupo, seleccionados de -O-, -S-, $-SO_2-$ S=O, C=O, -N=N- y $-CR^aR^b-$, representando R^a y R^b independientemente entre sí en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12}, alcoxilo C_1-C_{12} o arilo C_6-C_{18} y representando al menos uno de Q, T e Y $-SO_2-$ y Ar, Ar^1: independientemente entre sí grupo arileno C_6-C_{18}.

7. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 6, en los que los poliarilen-éteres (A1) y (A2) están construidos a partir de los mismos unidades de acuerdo con la fórmula general I.

8. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en los que Q, T e Y en la fórmula (I) se seleccionan independientemente entre sí de -O- y $-SO_2-$ y al menos uno de Q, T e Y representa $-SO_2-$.

9. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 8, en los que Ar y Ar^1 en la fórmula (I) se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno y 4,4'-bisfenileno.

10. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en los que el componente (B) se compone de fibras de vidrio.

11. Procedimiento para la producción de materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende mezclar los componentes (A) a (C) en un dispositivo de mezclado.

12. Uso de materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de piezas moldeadas, fibras, espumas o películas.

13. Piezas moldeadas, fibras, espumas o películas que contienen materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.