

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 532**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012 E 12720201 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2694577**

54 Título: **Masa de moldeo termoplástica compuesta de poliariléneteres y poli(sulfuro de fenileno) con estabilidad de procesamiento mejorada**

30 Prioridad:

18.05.2011 EP 11166580

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

21.07.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
MALETZKO, CHRISTIAN y
HENNENBERGER, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 532 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

Masa de moldeo termoplástica compuesta de poliarilenéteres y poli(sulfuro de fenileno) con estabilidad de procesamiento mejorada

La presente invención se refiere a una masa de moldeo termoplástica que contiene los siguientes componentes

- 5 A) del 10 % al 50 % en peso al menos de un poliarilenéter con en promedio como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena polimérica y sin grupos carboxilo,
- B) del 5 % al 44,5 % en peso al menos de un poli(sulfuro de fenileno),
- C) del 10 % al 65 % en peso al menos de una carga en forma de fibras y/o en forma de partículas,
- 10 D) del 0,5 % al 20 % en peso de un grafito elástico con una elasticidad del 60 % al 130 %,
 - E) del 0 % al 20 % en peso al menos de un poliarilenéter que comprende grupos carboxilo,
 - F) del 0 % al 20 % en peso al menos de un poliarilenéter con en promedio al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena polimérica y sin grupos carboxilo,
 - G) del 0 % al 40 % en peso al menos de un aditivo

15 resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes A) a G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.

Además, la presente invención se refiere al uso de la masa de moldeo termoplástica como agente de revestimiento y para la fabricación de fibras, láminas o cuerpos moldeados así como a fibras, láminas o cuerpos moldeados que contienen una masa de moldeo termoplástica de este tipo.

20 Ciertas formas de realización preferentes pueden deducirse de las reivindicaciones y de la descripción. Las combinaciones de formas de realización preferentes se encuentran en el contexto de la presente invención.

La necesidad de termoplásticos de alto rendimiento es de interés creciente, demandándose en particular masas de moldeo con una alta estabilidad en conformación en caliente, buena procesabilidad mecánica y resistencia a la inflamación inherente.

25 Los poliarilenéteres se caracterizan por una alta estabilidad en conformación en caliente, buenas propiedades mecánicas y resistencia a la inflamación inherente.

30 Sin embargo, los poliarilenéteres son amorfos y presentan por tanto en parte baja estabilidad frente a medios agresivos. Además, los poliarilenéteres presentan también alta viscosidad de masa fundida, lo que influye de manera negativa especialmente en el procesamiento para obtener piezas moldeadas grandes por medio de moldeo por inyección. La alta viscosidad de masa fundida es también desventajosa en la preparación de masas de moldeo con alta carga de sustancias de relleno o de fibras.

Se conocen masas de moldeo termoplásticas compuestas de poliarilenéteres, poli(sulfuros de fenileno) y caucho, que presentan de acuerdo con la descripción una capacidad de flujo mejorada y buena estabilidad frente a productos químicos (documento EP 673 973). Como aditivo, las masas de moldeo termoplásticas pueden contener fibras de carbono.

35 El documento GB A 2 113 235 da a conocer a su vez masas de moldeo termoplásticas que comprenden poli(sulfuros de fenileno) y poliarilenéteres con grupos hidroxilo.

Por el documento EP 855 428 y el documento EP 903 376 se conocen poliarilenéteres reforzados con fibra que además de los poliarilenéteres funcionalizados contienen además cauchos.

40 El objetivo de la invención consistía en poner a disposición una masa de moldeo termoplástica que presentara una procesabilidad mejorada. En particular debía mejorarse la procesabilidad en la masa fundida con alta carga de fibras.

La masa de moldeo termoplástica resultante debía caracterizarse además por buenas propiedades mecánicas tales como alargamiento de rotura y/o resistencia a la rotura.

De acuerdo con esto se encontró la masa de moldeo termoplástica definida anteriormente.

45 **Componente A**

De acuerdo con la invención, la masa de moldeo termoplástica contiene al menos uno o varios, sin embargo preferentemente un poliarilenéter (A) con en promedio como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena polimérica. La expresión "en promedio" significa a este respecto un promedio en número.

50 El componente A) se encuentra en las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 10 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 14 % al 45 % en peso, en particular del 20 % al 45 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 30 % al 45 % en peso,

resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes A) a G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.

5 Es evidente para el experto que los grupos terminales fenólicos sean reactivos y en las masas de moldeo termoplásticas puedan encontrarse en forma que haya reaccionado al menos parcialmente. Las masas de moldeo termoplásticas se preparan preferentemente mediante preparación de mezcla, es decir mediante mezclado de los componentes en un estado que puede fluir.

10 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 eventualmente también de manera desprotonada. El experto sabe que un grupo terminal fenólico puede encontrarse mediante escisión de un protón como consecuencia de la acción de una base también como el denominado grupo terminal fenolato. El término grupos terminales fenólicos comprende por consiguiente de manera expresa tanto grupos OH aromáticos como también grupos fenolato.

15 La determinación de la proporción de los grupos terminales fenólicos se realiza preferentemente mediante titulación potenciométrica. Para ello se disuelve el polímero en dimetilformamida y se titula con una solución de hidróxido de tetrabutilamonio en tolueno/metanol. El registro de punto final se realiza potenciométricamente. La determinación de la proporción de grupos terminales halógeno se realiza preferentemente por medio de espectroscopia atómica.

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

20 Como alternativa, el número promedio de grupos terminales fenólicos por cadena polimérica (n^{OH}), suponiendo cadenas poliméricas estrictamente lineales con conocimiento simultáneo de la proporción en peso de grupos terminales Cl (m^{Cl}), suponiendo que se encuentran exclusivamente grupos terminales OH y Cl, puede calcularse tal como sigue: $n^{OH} = 2 / (1 + (17/35,45 * m^{Cl} / m^{OH}))$. El experto sabe cómo pueden adaptarse los modos de cálculo en el caso de otros grupos terminales distintos de Cl.

25 La preparación de poliarilenéteres con control simultáneo de los grupos terminales la conoce el experto y se describe en más detalle a continuación. Los poliarilenéteres conocidos presentan habitualmente grupos terminales halógeno, en particular F o Cl, o grupos terminales OH fenólicos o fenolato, pudiéndose encontrar éstos últimos como tales o en forma que ha reaccionado, en particular en forma de grupos terminales $-OCH_3$.

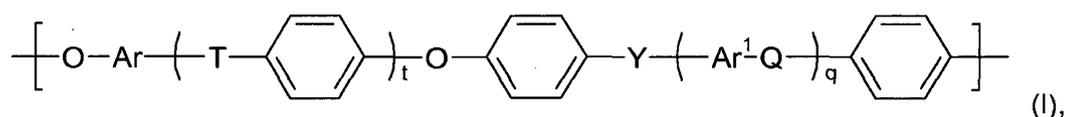
30 Preferentemente, los poliarilenéteres (A) presentan como máximo el 0,01 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 0,005 % en peso de grupos terminales fenólicos con respecto a la cantidad en peso del componente (A).

El respectivo límite superior para el contenido de grupos terminales fenólicos en los componentes (A) resulta del número de grupos terminales que están a disposición por molécula (dos en el caso de poliarilenéteres lineales) y de la longitud de cadena promediada en número. El experto conoce los cálculos correspondientes.

35 Preferentemente, el número promedio de los grupos terminales fenólicos del componente (A) por cadena polimérica asciende a de 0 a 0,2, en particular de 0 a 0,1, de manera especialmente preferente de 0 a 0,05, de manera muy especialmente preferente de 0 a 0,02, en particular preferentemente como máximo 0,01.

40 Los poliarilenéteres se conocen por el experto como clase de polímero. En principio se tienen en consideración todos los poliarilenéteres conocidos por el experto y/o que pueden prepararse según procedimientos conocidos como componente (A). Los correspondientes procedimientos se explican a continuación.

Los poliarilenéteres (A) preferentes están constituidos por elementos constituyentes de fórmula general (I):



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

45 t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,
 Q, T, Y: independientemente entre sí respectivamente un enlace químico o grupo, seleccionado de $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ y $-\text{CR}^a\text{R}^b-$, representando R^a y R^b independientemente entre sí respectivamente 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 $-\text{SO}_2-$ y
 Ar, Ar^1 : independientemente entre sí un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de carbono.

50 En caso de que Q, T o Y bajo las condiciones mencionadas anteriormente sea un enlace químico, entonces ha de entenderse por esto que el grupo adyacente izquierdo y el grupo adyacente derecho se encuentran enlazados

directamente entre sí a través de un enlace químico.

Preferentemente, Q, T e Y en la fórmula (I) se seleccionan sin embargo independientemente entre sí de -O- y -SO₂-, con la condición de que al menos uno del grupo constituido por Q, T e Y representa -SO₂-.

5 Siempre que Q, T o Y sean -CR^aR^b-, R^a y R^b representan independientemente entre sí respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈.

Los grupos alquilo C₁-C₁₂ preferentes comprenden grupos alquilo lineales y ramificados, saturados con de 1 a 12 átomos de carbono. En particular pueden nombrarse los siguientes restos: resto alquilo C₁-C₆, 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 ramificados y los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

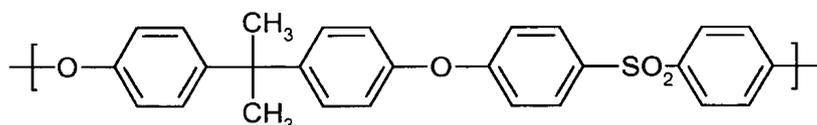
10 Como restos alquilo en los grupos alcoxilo C₁-C₁₂ que pueden usarse mencionados anteriormente se tienen en consideración los grupos alquilo definidos anteriormente con de 1 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, los restos cicloalquilo que pueden usarse comprenden en particular restos cicloalquilo C₃-C₁₂, tales como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -
15 dimetilo y -trimetilo.

Ar y Ar¹ significan independientemente entre sí un grupo arileno C₆-C₁₈. Partiendo de los productos de partida descritos a continuación, Ar se deriva preferentemente de una sustancia aromática que puede atacarse fácilmente de manera electrófila, rica en electrones que se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno y 4,4'-bisfenol. Preferentemente, Ar¹
20 es un grupo arileno C₆ o C₁₂ no sustituido.

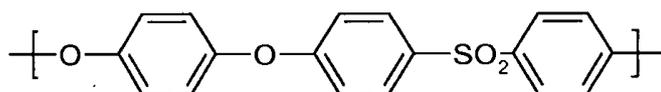
Como grupos arileno C₆-C₁₈ Ar y Ar¹ se tienen en consideración en particular grupos fenileno, tales como 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno, grupos naftileno, tales como por ejemplo 1,6-, 1,7-, 2,6- y 2,7-naftileno, así como los grupos arileno derivados de antraceno, fenantreno y naftaceno.

25 Preferentemente se seleccionan Ar y Ar¹ en la forma de realización preferente de acuerdo con la fórmula I independientemente entre sí del grupo que está constituido por 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno y 4,4'-bisfenileno.

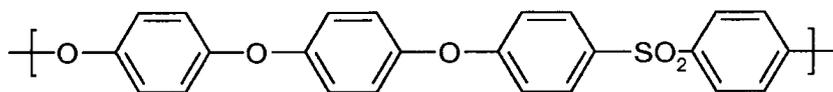
Los poliariléneteres (A) preferentes son aquéllos que contienen al menos uno de los siguientes elementos constituyentes la a lo como unidades estructurales recurrentes:



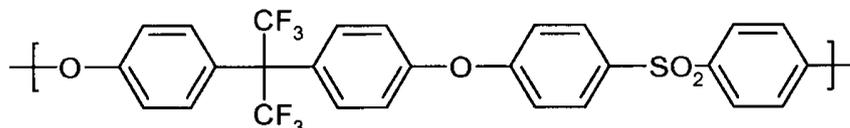
Ia



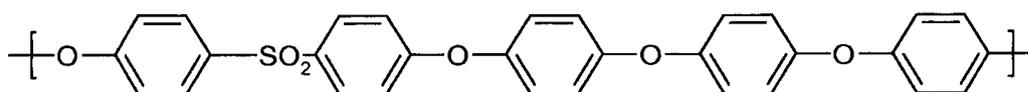
Ib



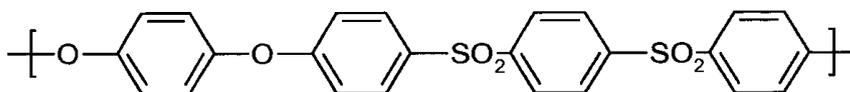
Ic



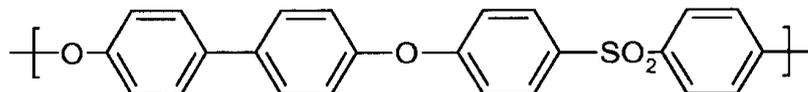
Id



Ie

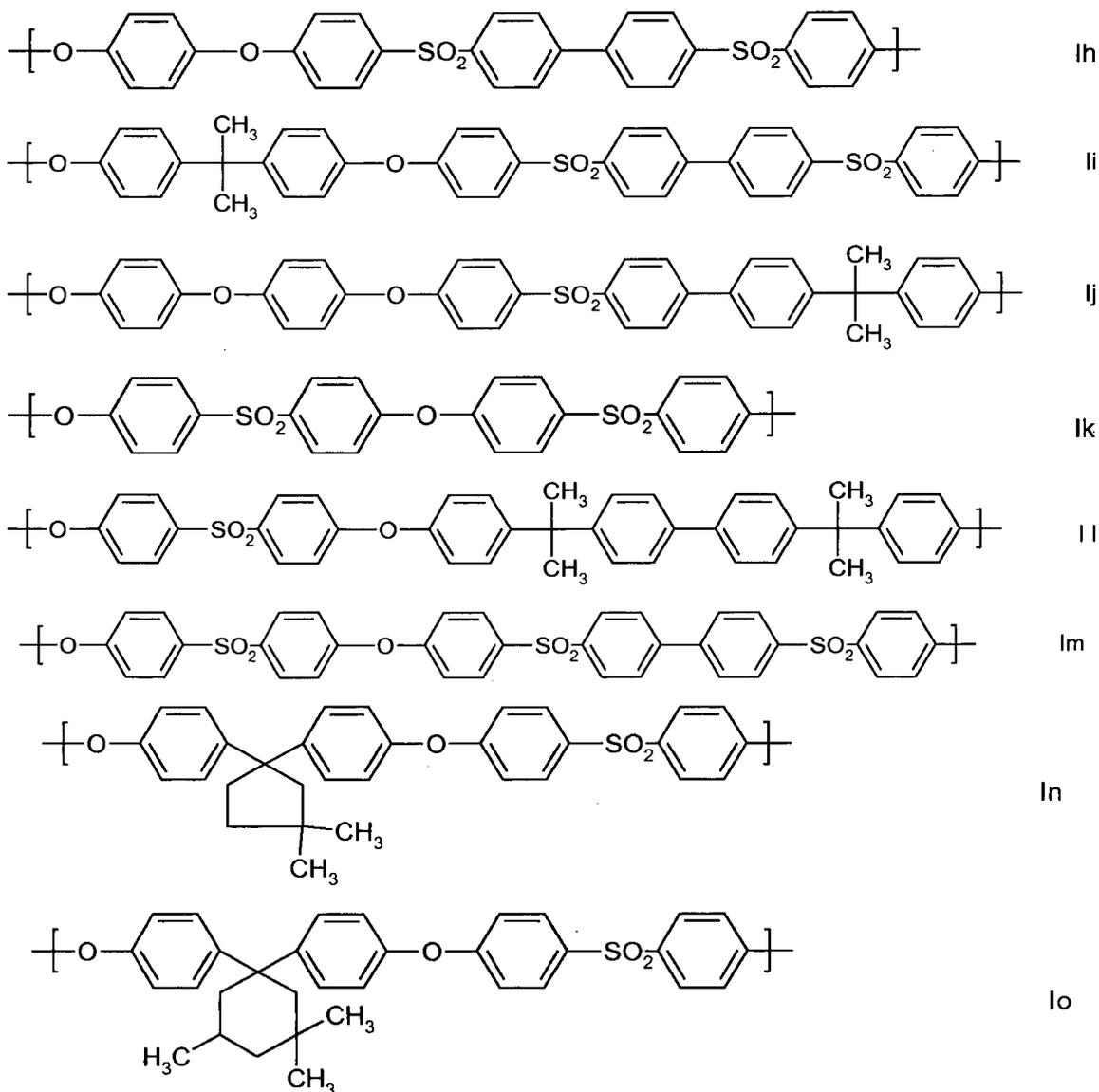


If



Ig

35



5

10

Adicionalmente a los elementos constituyentes preferentes la a lo se prefieren también aquellos elementos constituyentes en los que una o varias unidades de 1,4-fenileno que se derivan de hidroquinona están sustituidas por unidades 1,3-fenileno que se derivan de resorcina o por unidades de naftileno que se derivan de dihidroxinaftaleno.

15

Como elementos constituyentes de fórmula general I se prefieren especialmente los elementos constituyentes la, lg y lk. Se prefiere especialmente además cuando los ésteres de poliarileno del componente (A) están constituidos esencialmente por una clase de elementos constituyentes de fórmula general I, en particular por un elemento constituyente seleccionado de la, lg y lk.

20

En una forma de realización especialmente preferente es Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T es un enlace químico e Y = SO₂. Las poliariléneter-sulfonas (A) especialmente preferentes constituidas por la unidad de repetición mencionada anteriormente se designan como polifenilensulfona (PPSU) (fórmula lg).

25

En otra forma de realización especialmente preferente es Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = C(CH₃)₂ e Y = SO₂. Las poliariléneter-sulfonas (A) especialmente preferentes constituidas por la unidad de repetición mencionada anteriormente se designan como polisulfona (PSU) (fórmula la).

En otra forma de realización especialmente preferente es Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = Y = SO₂. Las poliariléneter-sulfonas (A) especialmente preferentes constituidas por la unidad de repetición mencionada anteriormente se designan como polietersulfona (PESU) (fórmula lk). Esta forma de realización se prefiere muy especialmente. Las abreviaturas tales como PPSU, PESU y PSU corresponden en el contexto de la presente invención a la norma DIN EN ISO 1043-1:2001.

Los poliarilenéteres (A) de la presente invención presentan preferentemente pesos moleculares promediados en peso M_w de 10.000 g/mol a 150.000 g/mol, en particular de 15.000 g/mol a 120.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 18.000 g/mol a 100.000 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeación en gel en el disolvente dimetilacetamida frente a poli(metacrilato de metilo) estrechamente distribuido como patrón.

5 Además, el poliarilenéter (A) presenta preferentemente una viscosidad en fundido aparente a 350 °C/1150 s⁻¹ de 150 Pa s a 300 Pa s, preferentemente de 150 Pa s a 275 Pa s. La capacidad de flujo se evaluó por medio de la viscosidad de masa fundida. La viscosidad de masa fundida se determinó por medio de un reómetro capilar. A este respecto se determinó la viscosidad aparente a 350 °C como función de la velocidad de cizallamiento en un viscosímetro capilar (viscosímetro capilar Göttfert Rheograph 2003) con un tubo capilar circular de 30 mm de longitud, un radio de 0,5 mm, un ángulo de entrada de la boquilla de 180 °, un diámetro del recipiente de almacenamiento de la masa fundida de 12 mm y con un tiempo de precalentamiento de 5 minutos. Están indicados los valores determinados a 1150 s⁻¹.

15 Los procedimientos de preparación que conducen a los poliarilenéteres mencionados anteriormente los conoce en sí el experto y se describen por ejemplo en Herman F. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", tercera edición, volumen 4, 2003, capítulo "Polysulfones" en las páginas 2 a 8 así como en Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" en: Handbook of Polymer Synthesis, segunda edición, 2005 en las páginas 427 a 443.

20 Se prefiere especialmente la reacción al menos de un compuesto aromático con dos sustituyentes halógeno y al 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.

25 Preferentemente, los poliarilenéteres (A) presentan o bien grupos terminales halógeno, en particular grupos terminales cloro, o grupos terminales eterificados, en particular grupos terminales alquiléter, que pueden obtenerse mediante reacción de los grupos terminales OH o fenolato con agentes de eterificación adecuados.

30 Los agentes de eterificación adecuados son por ejemplo haluros de alquilo o arilo monofuncionales, por ejemplo cloruro, bromuro o yoduro de alquilo C₁-C₆, preferentemente cloruro de metilo, o cloruro, bromuro o yoduro de bencilo o mezclas de los mismos. Los grupos terminales preferentes en el contexto de los poliarilenéteres del componente (A) son halógeno, en particular cloro, alcoxilo, en particular metoxilo, ariloxilo, en particular fenoxilo o benciloxilo.

Componente B

La masa de moldeo de acuerdo con la invención contiene como componente (B) al menos uno o varios, preferentemente sin embargo un poli(sulfuro de arileno). Como componente (B) se tienen en consideración en principio todos los poli(sulfuros de arileno).

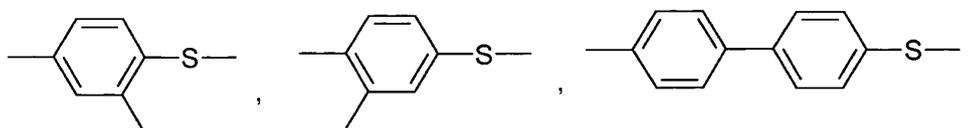
35 El componente (B) se encuentra en las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 5 % al 44,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 % al 30 % en peso, en particular del 5 % al 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 10 % al 20 % en peso, resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes A) a G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.

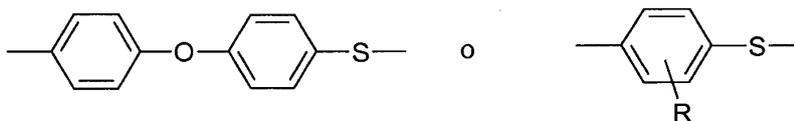
40 Preferentemente, los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) están constituidos del 30 % al 100 % en peso por unidades de repetición de acuerdo con la fórmula general -Ar-S-, representando -Ar- un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

Se prefieren poli(sulfuros de arileno) que contienen al menos el 30 % en peso, en particular al menos el 70 % en peso de unidades de repetición II:



Con respecto al peso total de todas las unidades de repetición. Otras unidades de repetición adecuadas son en particular





en las que R significa alquilo C₁ a C₁₀, preferentemente metilo. Los poli(sulfuros de arileno) pueden ser homopolímeros, copolímeros estadísticos o copolímeros de bloque, prefiriéndose homopolímeros (unidades de repetición idénticas). Los poli(sulfuros de arileno) muy especialmente preferentes están constituidos en el 100 % en peso por unidades de repetición de acuerdo con la fórmula general II. De manera especialmente preferente, el componente (B) es por consiguiente un poli(sulfuro de fenileno), en particular poli(sulfuro de 1,4-fenileno).

Como grupos terminales de los poli(sulfuros de arileno) usados de acuerdo con la invención se tienen en consideración en particular halógeno, tiol o hidroxilo, preferentemente halógeno.

Los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) pueden ser ramificados o no ramificados. Preferentemente, los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) son lineales, es decir no ramificados.

Los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) presentan preferentemente pesos moleculares promediados en peso de 5.000 g/mol a 100.000 g/mol. Los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) presentan preferentemente una viscosidad en fundido aparente a 350 °C/1150 s⁻¹ de 40 Pa s a 200 Pa s, preferentemente de 40 Pa s a 180 Pa s. La capacidad de flujo se evaluó por medio de la viscosidad de masa fundida. La viscosidad de masa fundida se determinó por medio de un reómetro capilar. A este respecto se determinó la viscosidad aparente a 350 °C como función de la velocidad de cizallamiento en un viscosímetro capilar (viscosímetro capilar Göttfert Rheograph 2003) con un tubo capilar circular de 30 mm de longitud, un radio de 0,5 mm, un ángulo de entrada de la boquilla de 180 °, un diámetro del recipiente de almacenamiento de la masa fundida de 12 mm y con un tiempo de precalentamiento de 5 minutos. Están indicados los valores determinados a 1150 Hz.

Los poli(sulfuros de arileno) de este tipo se conocen en sí o pueden obtenerse según procedimientos conocidos. Los correspondientes procedimientos de preparación se describen por ejemplo en Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" en: Handbook of Polymer Synthesis, segunda edición, 2005 en las páginas 486 a 492.

En particular pueden prepararse éstos, tal como se describe en el documento US 2.513.188, mediante reacción de compuestos aromáticos halogenados con azufre o sulfuros metálicos. Igualmente es posible calentar sales metálicas de tiofenoles sustituidos con halógeno (véase el documento GB-B 962 941). A las síntesis preferentes de poli(sulfuros de arileno) pertenece la reacción de sulfuros de metal alcalino con compuestos aromáticos halogenados en solución, tal como puede deducirse por ejemplo del documento US 3.354.129. Otros procedimientos se describen en el documento US 3.699.087 y en el documento US 4.645.826.

Componente C

Las masas de moldeo termoplásticas de la presente invención contienen como componente (C) preferentemente al menos una o varias, preferentemente sin embargo una carga en forma de fibras y/o en forma de partículas.

La carga en forma de fibras y/o en forma de partículas se encuentra en una cantidad del 10 % al 65 % en peso, preferentemente en una cantidad del 15 % al 65 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 15 % al 60 % en peso, en particular del 15 % al 50 % en peso, resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes A) a G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener en particular cargas en forma de partículas o en forma de fibras, prefiriéndose especialmente cargas en forma de fibras. Sin embargo, el componente (C) no comprende grafito.

Las cargas en forma de fibras preferentes son fibras de carbono, cristales filiformes de titanato de potasio, fibras de aramida y de manera especialmente preferente fibras de vidrio. Con el uso de fibras de vidrio, éstas pueden dotarse para la mejor procesabilidad con el material de matriz de un acabado, preferentemente un acabado de poliuretano y un agente adherente. En general, las fibras de carbono y de vidrio usadas tienen un diámetro en el intervalo de 6 µm a 20 µm. El componente (C) está constituido de manera especialmente preferente por fibras de vidrio.

La incorporación de las fibras de vidrio puede realizarse tanto en forma de fibras cortas de vidrio como en forma de madejas continuas (*roving*). En la pieza moldeada por inyección acabada se encuentra la longitud promedio de las fibras de vidrio preferentemente en el intervalo de 0,08 mm a 0,5 mm.

Las fibras de carbono o de vidrio pueden usarse también en forma de tejidos, estereras o *roving* de filamentos de vidrio.

Se prefieren fibras de vidrio cortadas que están dotadas de un acabado de poliuretano, de un acabado epoxídico o acabado de poliéster. En particular se prefieren fibras de vidrio cortado que están dotadas de un acabado de poliuretano, un acabado epoxídico o acabado de poliéster, en el intervalo de longitudes de 6 µm a 20 µm.

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

- 5 Las cargas en forma de partículas preferentes son aquéllas en las que al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso de las partículas presentan un diámetro (diámetro mayor por el centro geométrico), determinado en el producto acabado, inferior a 45 μm , preferentemente inferior a 40 μm y su denominada proporción de aspecto se encuentra en el intervalo de 1 a 25, preferentemente en el intervalo de 2 a 20, determinada en el producto acabado. La proporción de aspecto es la proporción de diámetro de partícula con respecto a espesor (extensión mayor con respecto a extensión menor respectivamente por el centro geométrico).

- 10 Los diámetros de partícula pueden determinarse, a este respecto, por ejemplo debido a que se recogen registros mediante microscopio electrónico de cortes delgados de la mezcla de polímero y se consultan al menos 25, preferentemente al menos 50 partículas de cargas para la evaluación. Igualmente puede realizarse la determinación de los diámetros de partícula por medio de análisis de sedimentación, de acuerdo con Transactions of ASAE, página 491 (1983). La proporción en peso de las cargas, cuyo diámetro asciende a menos de 40 μm , puede medirse también por medio de análisis de tamizado.

- 15 Se prefieren especialmente como cargas en forma de partículas talco, caolín, tal como caolín calcinado o wollastonita o mezclas de dos o todas estas cargas. Entre éstas se prefiere especialmente talco con una proporción de al menos el 95 % en peso de partículas con un diámetro inferior a 40 μm y una proporción de aspecto de 1,5 a 25, respectivamente determinada en el producto acabado. Caolín tiene preferentemente una proporción de al menos el 95 % en peso de partículas con un diámetro inferior a 20 μm y una proporción de aspecto de 1,2 a 20, respectivamente determinada en el producto acabado.

Componente D

- 25 Como componente (D) contienen las masas de moldeo de acuerdo con la invención al menos uno o varios, preferentemente sin embargo un grafito elástico con una elasticidad del 60 % al 130 %.

El grafito elástico con una elasticidad del 60 % al 130 % se encuentra preferentemente en una cantidad del 0,5 % al 20 % en peso, preferentemente del 1 % al 18 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1 % al 15 % en peso, en particular del 3 % al 10 % en peso, resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes A) a G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.

- 30 Por grafito ha de entenderse en el sentido de la invención una modificación estable cristalina hexagonal o romboédrica del carbono.

La elasticidad del grafito puede medirse en un cilindro metálico, en el que se comprime el grafito con una presión de 5 a 70 MPa. Se mide la altura de la columna de grafito con carga de compresión y tras distensión, a partir de la diferencia se calcula la elasticidad.

- 35 La densidad del grafito se encuentra de 1,9 a 2,3.

Preferentemente se usa un grafito con un tamaño de partícula de 2 μm a 100 μm , en particular de 30 μm a 90 μm , muy especialmente de 30 μm a 70 μm .

La distribución del tamaño de partícula puede determinarse por medio de difracción láser en una suspensión altamente diluida. Como aparato de medición puede usarse por ejemplo el aparato Beckmann LS13320.

- 40 Preferentemente se usa un grafito con una superficie específica de 5 m^2/g a 19 m^2/g , preferentemente de 10 m^2/g a 18 m^2/g de manera especialmente preferente de 14 m^2/g a 18 m^2/g . La superficie BET puede determinarse de acuerdo con la norma DIN ISO 9277.

- 45 El grafito es una materia prima que se produce en la naturaleza. El producto que se produce en la naturaleza puede triturarse por ejemplo en trituradoras o molinos y puede purificarse mediante otras etapas de procedimiento. Mediante tratamiento térmico puede elevarse la pureza del producto. El grafito puede prepararse también mediante carbonización de productos que contienen carbono tales como carbón, petróleo o breá.

- 50 El grafito usado puede prepararse por ejemplo a partir de coque. En una primera etapa de purificación se realiza, a este respecto, el desenriquecimiento de los hidrocarburos volátiles y otras impurezas. En una segunda etapa, que se realiza a temperatura claramente más alta, se realiza una grafitización. La grafitización se realiza a una temperatura por encima de 2000 °C. Preferentemente, la preparación del grafito usado de acuerdo con la invención se realiza en un lecho líquido que permite un control de la temperatura eficaz. Ciertas formas de realización especiales pueden deducirse por ejemplo del documento US 4.160.813 (entre otros columna 5, línea 28 a columna 7, línea 37).

Componente (E)

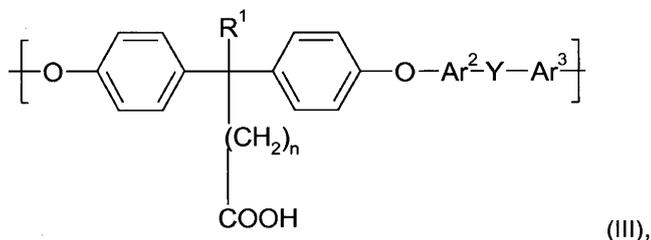
Preferentemente contiene la masa de moldeo termoplástica al menos uno o varios, preferentemente sin embargo un poliarilenéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo.

5 El componente (E) se encuentra en las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 15 % en peso, en particular del 0,1 % al 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2 % al 8 % en peso, resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes A) a G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.

10 En particular, las masas de moldeo termoplásticas contienen al menos un poliarilenéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo con un índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de 40 ml/g a 65 ml/g, medido en una solución al 1 % en peso en N-metil-2-pirrolidona a 25 °C. El índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de los poliarilenéteres funcionalizados del componente (E), medido en una solución al 1 % en peso en N-metil-2-pirrolidona a 25 °C asciende preferentemente al menos a 46 ml/g, de manera especialmente preferente al menos a 47 ml/g, en particular al menos a 48 ml/g. El componente E se diferencia por
15 consiguiente del componente A en particular porque el componente E, a diferencia del componente A, está funcionalizado con grupos carboxilo.

El uso de poliarilenéteres que comprenden grupos carboxilo con un índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de más de 65 ml/g, medido en una solución al 1 % en peso en N-metil-2-pirrolidona a 25 °C
20 conduce en general a una reducción desventajosa de la capacidad de flujo, sin que se obtenga una mejora adicional de las propiedades mecánicas. De manera correspondiente a esto, el índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de los poliarilenéteres del componente (E) está limitado preferentemente hacia arriba y asciende preferentemente como máximo a 65 ml/g, de manera especialmente preferente como máximo a 61 ml/g, en particular como máximo a 57 ml/g, respectivamente medido en una solución al 1 % en peso en N-metil-2-pirrolidona a 25 °C. El índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de los poliarilenéteres del componente
25 (E) puede ascender a de 30 ml/g a 65 ml/g, preferentemente de 35 ml/g a 65 ml/g.

Preferentemente, las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contienen como componente (E) al menos un poliarilenéter funcionalizado que contiene elementos constituyentes de fórmula general I, tal como se ha definido en el contexto del componente (A), así como elementos constituyentes de fórmula general III:



30 en la que

- n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;
 R¹ significa hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₆ o -(CH₂)_n-COOH;
 Ar² y Ar³ pueden ser iguales o distintos y representan independientemente entre sí un grupo arileno C₆ a C₁₈
 e
 35 Y reproduce un enlace químico o grupo que se selecciona de O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- y -CR^aR^b-, pudiendo ser R^a y R^b iguales o distintos y representando independientemente entre sí respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆ a C₁₈.

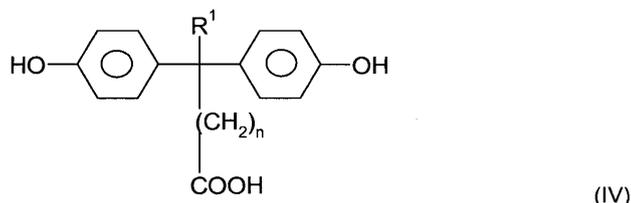
Preferentemente, la proporción de elementos constituyentes de acuerdo con la fórmula general III con respecto a la suma de los elementos constituyentes de acuerdo con la fórmula I y la fórmula III asciende a del 0,5 % al 3 % en mol, preferentemente del 0,6 % al 2 % en mol, de manera especialmente preferente del 0,7 % al 1,5 % en mol. La proporción de elementos constituyentes de acuerdo con la fórmula I y fórmula III se determina en el contexto de la presente invención básicamente por medio de espectroscopia de RMN-¹H con una cantidad definida de 1,3,5-trimetoxibenceno como patrón interno. La conversión de % en peso en % en mol la conoce el experto.

45 En el contexto de la fórmula general III se aplica preferentemente n = 2 y R¹ = metilo. En el contexto de la fórmula general III se aplica además preferentemente Ar² = Ar³ = 1,4-fenileno e Y = -SO₂-.

Los poliarilenéteres funcionalizados (componente E) usados en las masas de moldeo de acuerdo con la invención son compuestos en sí conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

Por ejemplo, los poliarilenéteres funcionalizados del componente (E) son accesibles de acuerdo con el documento EP-A-0 185 237 así como según los procedimientos descritos por I.W. Parsons *et al.*, en Polymer, 34, 2836 (1993) y T. Koch, H. Ritter, en Macromol. Phys. 195, 1709 (1994).

5 Los poliarilenéteres pueden obtenerse según esto en particular mediante policondensación de compuestos de fórmula general IV:



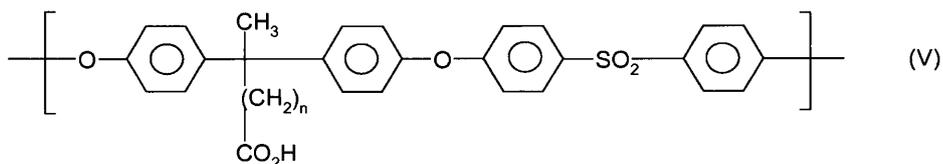
10 en la que R¹ y n tienen los significados indicados anteriormente, con al menos otro compuesto aromático reactivo frente a los compuestos de fórmula general V, tales como en particular 4,4'-diclorodifenilsulfona, y eventualmente otros compuestos con funcionalidad hidroxilo, tales como por ejemplo bisfenol A y/o bisfenol S y/o 4,4'-dihidroxibifenilo. El experto conoce generalmente componentes de reacción adecuados.

Para la preparación de los poliarilenéteres funcionalizados del componente (E) pueden usarse en principio también los procedimientos usados para poliarilenéteres del componente (A), prefiriéndose igualmente la polimerización en disolución en disolventes dipolares apróticos bajo la acción de bases.

15 Las realizaciones con respecto al componente (A) en cuanto a los elementos estructurales preferentes de la fórmula general I se aplican de manera correspondiente para los poliarilenéteres funcionalizados del componente (E).

En particular se prefiere cuando los poliarilenéteres de los componentes (A) y (E) son estructuralmente iguales, en particular se basan en los mismos elementos constituyentes monoméricos y se diferencian únicamente en relación a los elementos constituyentes de la fórmula general IV en el contexto del componente (E). Se prefiere especialmente cuando tanto el componente (A) como también el componente (E) se basan en elementos constituyentes del tipo PESU tal como se ha definido anteriormente o cuando tanto el componente (A) como también el componente (E) se basan en elementos constituyentes del tipo PPSU tal como se ha definido anteriormente o cuando tanto el componente (A) como también el componente (E) se basan en elementos constituyentes del tipo PSU tal como se ha definido anteriormente. Por "se basan" ha de entenderse en este contexto que tanto el componente (A) como también el componente (E) están constituidos por los mismos elementos constituyentes y se diferencian únicamente porque el componente (E) está funcionalizado adicionalmente y contiene preferentemente elementos constituyentes monoméricos de fórmula general IV tal como se ha definido anteriormente. De manera especialmente preferente, los poliarilenéteres del componente (A) y los poliarilenéteres funcionalizados del componente (E) contienen respectivamente los mismos elementos constituyentes de fórmula general I.

Un elemento constituyente adecuado en el contexto de la fórmula general III es en particular:



30 en la que n representa respectivamente un número entero de 0 a 4. El elemento constituyente V se prefiere muy especialmente.

Componente F

35 De acuerdo con la invención contienen las masas de moldeo termoplásticas al menos uno o varios, preferentemente sin embargo un poliarilenéter (F) con en promedio al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena polimérica. La expresión "en promedio" significa a este respecto un promedio en número.

40 El componente (F) se encuentra en las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 15 % en peso, en particular del 1 % al 9 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2 % al 8 % en peso, resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes A) a G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.

Sin querer limitarse, existe la idea de que el componente (F) sirva como agente mediador de la compatibilidad para los componentes (A) a (B) como consecuencia de su alto contenido en grupos terminales fenólicos reactivos.

La preparación de poliariléneteres con control simultáneo de los grupos terminales se ha descrito ya anteriormente en el componente (A).

5 Preferentemente, los poliariléneteres (F) 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 (F), respectivamente calculados como cantidad en peso de OH. El número promedio de grupos terminales fenólicos puede determinarse por medio de titulación.

El respectivo límite superior del contenido en grupos terminales fenólicos en los componentes (F) resulta del número de grupos terminales que están a disposición por molécula (dos en el caso de poliariléneteres lineales) y de la longitud de cadena promediada en número. El experto conoce los cálculos correspondientes.

10 Siempre que las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contengan un poliariléneter (F), entonces la proporción en peso del componente (A) con respecto al componente (F) asciende preferentemente a de 50 con respecto a 1 a 2 con respecto a 1, en particular de 25 con respecto a 1 a 5 con respecto a 1, de manera especialmente preferente de 20 con respecto a 1 a 10 con respecto a 1.

15 Preferentemente, el número promedio de grupos terminales fenólicos del componente (F) por cadena polimérica 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. El número promedio de grupos terminales fenólicos puede determinarse por medio de titulación.

20 Los poliariléneteres (A) y (F) de acuerdo con la presente invención, observados desde los grupos terminales, pueden ser iguales o pueden estar constituidos por distintos elementos constituyentes y/o pueden presentar un peso molecular distinto, siempre que entonces éstos sean aún completamente miscibles entre sí.

25 Siempre que las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contengan un poliariléneter (F), entonces se prefiere cuando las partes constituyentes (A) y (F) presentan estructuralmente una amplia coincidencia, en particular están constituidas por los mismos elementos constituyentes y presentan un peso molecular similar, en particular el peso molecular promediado en número de un componente es como máximo un 30 % mayor que el del otro componente.

El experto conoce los poliariléneteres como clase de polímero. En principio se tienen en consideración todos poliariléneteres conocidos por el experto y/o que pueden prepararse según procedimientos conocidos como parte constituyente del componente (F). Los correspondientes procedimientos se han explicado ya en el componente (A).

30 Los poliariléneteres (F) preferentes están constituidos independientemente entre sí por elementos constituyentes de fórmula general I (véase anteriormente). Las poliarilénetersulfonas (F) especialmente preferentes se designan como polietersulfona (PESU). Esta forma de realización se prefiere muy especialmente.

35 En general, los poliariléneteres (F) preferentes presentan pesos moleculares promedio M_n (promedio en número) en el intervalo de 5.000 g/mol a 60.000 g/mol y viscosidades relativas de 0,20 dl/g a 0,95 dl/g. Las viscosidades relativas de los poliariléneteres se determinan en una solución al 1 % en peso de N-metil-pirrolidona a 25 °C según la norma DIN EN ISO 1628-1.

Los poliariléneteres (F) de la presente invención presentan preferentemente pesos moleculares promediados en peso M_w de 10.000 g/mol a 150.000 g/mol, en particular de 15.000 g/mol a 120.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 18.000 g/mol a 100.000 g/mol, determinados por medio de cromatografía de permeación en gel en el disolvente dimetilacetamida frente a poli(metacrilato de metilo) estrechamente distribuido como patrón.

40 Un procedimiento preferente para la preparación de poliariléneteres del componente (F) se describe a continuación y comprende las siguientes etapas en el orden a-b-c:

- 45 (a) proporcionar al menos un poliariléneter (F*) en presencia de un disolvente (L), que presenta un contenido en grupos terminales fenólicos que corresponde al componente (F) deseado, encontrándose sus grupos terminales fenólicos como grupos terminales fenolato y que está constituido preferentemente por elementos constituyentes de fórmula general I tal como se ha definido anteriormente,
- (b) añadir al menos un ácido, preferentemente al menos un ácido carboxílico polifuncional y
- (c) obtener los poliariléneteres del componente (F) como sólido.

La facilitación del poliariléneter (F*) se realiza a este respecto preferentemente en forma de una solución en el disolvente (L).

50 La facilitación de los poliariléneteres (F*) descritos puede realizarse en principio de distinta manera. Por ejemplo puede llevarse a contacto un correspondiente poliariléneter (F*) directamente con un disolvente adecuado y puede usarse directamente en el procedimiento de acuerdo con la invención, es decir sin reacción posterior. Como alternativa pueden usarse prepolímeros de poliariléneteres y pueden llevarse a reacción en presencia de un disolvente, produciéndose los poliariléneteres (F*) descritos en presencia del disolvente.

La facilitación del poliariléneter o de los poliariléneteres (F*) en la etapa (a) se realiza sin embargo preferentemente mediante reacción al menos de un compuesto de partida de la estructura X-Ar-Y (s1) con al menos un compuesto de partida de la estructura HO-Ar¹-OH (s2) en presencia de un disolvente (L) y de una base (B), en la que

- Y es un átomo de halógeno,
- 5 - X se selecciona de átomos de halógeno y OH y
- Ar y Ar¹ independientemente entre sí representa un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

La proporción de (s1) y (s2) se selecciona a este respecto de modo que se produzca el contenido deseado en grupos terminales fenólicos. Los compuestos de partida adecuados los conoce el experto o pueden prepararse según procedimientos conocidos. Como compuesto de partida (s2) se prefieren especialmente hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, bisfenol A y 4,4'-dihidroxibifenilo.

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

15 Las proporciones de cantidad que van a usarse resultan de la estequiometría de la reacción de policondensación que se desarrolla con separación calculada de ácido clorhídrico y se ajustan por el experto de manera conocida. Sin embargo para aumentar el número de los grupos terminales OH fenólicos se prefiere un exceso de (s2).

De manera especialmente preferente asciende la proporción molar (s2)/(s1) en esta forma de realización 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.

20 Como alternativa puede usarse también un compuesto de partida (s1) con X = halógeno e Y = OH. En este caso se realiza el ajuste de un exceso de grupos hidroxilo mediante adición del compuesto de partida (s2). En este caso, la proporción 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.

25 Preferentemente, la conversión durante la policondensación asciende al menos a 0,9, de manera que se garantiza un peso molecular suficientemente alto. Siempre que se use como precursor del poliariléneter un prepolímero, se refiere el grado de polimerización al número de monómeros reales.

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

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

El experto sabe en sí que la reacción de los grupos OH fenólicos se realiza preferentemente en presencia de una base (B) para aumentar la reactividad frente a los sustituyentes de halógeno del compuesto de partida (s1).

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

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

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

45 Ha resultado ventajoso realizar a continuación de la etapa (a) y antes de la realización de la etapa (b) una filtración de la solución polimérica. Mediante esto se elimina la proporción de sal formada en la policondensación así como cuerpos de gel formados eventualmente.

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

50 En el contexto de la etapa (b) se realiza la adición al menos de un ácido, preferentemente al menos de un ácido carboxílico polifuncional al poliariléneter (F*) de la etapa (a), preferentemente a la solución del poliariléneter (F*) en el disolvente (L).

También puede añadirse al menos un ácido carboxílico polifuncional al medio de precipitación.

Por "polifuncional" ha de entenderse una funcionalidad de al menos 2. La funcionalidad es el número (eventualmente promedio) de grupos COOH por molécula. Por polifuncional se entiende una funcionalidad de dos o superior. Los ácidos carboxílicos preferentes en el contexto de la presente invención son ácidos carboxílicos di- y trifuncionales.

- 5 La adición del ácido carboxílico polifuncional puede realizarse de distinta manera, en particular en forma sólida o líquida o en forma de una solución, preferentemente en un disolvente que puede mezclarse con el disolvente (L).

Preferentemente, el ácido carboxílico polifuncional presenta un peso molecular promediado 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 promediado en número de al menos 90 g/mol.

- 10 Los ácidos carboxílicos polifuncionales adecuados son en particular aquéllos de acuerdo con la estructura general VI:



en la que R representa un resto de hidrocarburo con de 2 a 20 átomos de carbono que contiene opcionalmente otros grupos funcionales, preferentemente seleccionados de OH y COOH.

- 15 Los ácidos carboxílicos polifuncionales preferentes son ácidos dicarboxílicos C₄ a C₁₀, en particular ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, y ácidos tricarboxílicos, en particular ácido cítrico. Los ácidos carboxílicos polifuncionales especialmente preferentes son ácido succínico y ácido cítrico.

- 20 Para garantizar una conversión suficiente de los grupos terminales fenolato en grupos terminales fenólicos ha resultado ventajoso ajustar la cantidad del ácido carboxílico polifuncional o de los ácidos carboxílicos polifuncionales usados en relación con la cantidad de los grupos terminales fenolato.

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

- 25 Si se dosifica poco ácido, el comportamiento de precipitación de la solución polimérica es insuficiente, mientras que con una clara sobredosificación puede producirse un descoloramiento del producto en el procesamiento posterior.

En el contexto de la etapa (c) se realiza la obtención del poliariéneter (F) como sólido. Básicamente se tienen en consideración distintos procedimientos para la obtención como sólido. Se prefiere sin embargo una obtención de la composición de polímero mediante precipitación.

- 30 La precipitación preferente puede realizarse en particular mediante mezclado del disolvente (L) con un mal disolvente (L'). Un mal disolvente es un disolvente en el que no se disuelve la composición de polímero. Un mal disolvente de este tipo es preferentemente una mezcla de un no disolvente y un disolvente. Un no disolvente preferente es agua. Una mezcla preferente (L') de un disolvente con un no disolvente es preferentemente una mezcla del disolvente (L), en particular N-metil-4-pirrolidona y agua. Se prefiere añadir la solución de polímero de la etapa (b) al mal disolvente (L'), lo que conduce a la precipitación de la composición polimérica. A este respecto se usa preferentemente un exceso del mal disolvente. De manera especialmente preferente se realiza la adición de la solución de polímero de la etapa (a) en forma finamente distribuida, en particular en forma de gotas.

- 35 Siempre que se use como mal disolvente (L') una mezcla del disolvente (L), en particular N-metil-2-pirrolidona, y un no disolvente, en particular agua, entonces puede preferirse una proporción de mezcla de disolvente : no disolvente de 1:2 a 1:100, en particular de 1:3 a 1:50.

40 Como mal disolvente (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 mal disolvente (L') una mezcla de NMP/agua de 1:3 a 1:50, en particular 1:30.

- 45 La precipitación se realiza de manera especialmente eficaz cuando el contenido de la composición polimérica en el disolvente (L) con respecto al peso total de la mezcla de composición polimérica y disolvente (L) asciende a del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 15 % al 35 % en peso.

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

Componente G

- 50 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener componente (G) coadyuvantes, en particular coadyuvantes de procesamiento, pigmentos, estabilizadores, agentes ignífugos o mezclas de distintos aditivos. Los

aditivos habituales son por ejemplo también agentes retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición mediante luz ultravioleta, agentes lubricantes y de desmoldeo, colorantes y ablandadores. El componente (G) no comprende sin embargo grafito.

5 La proporción del componente (G) en la masa de moldeo de acuerdo con la invención asciende en particular a del 0 % al 40, preferentemente del 0 % al 30 % en peso, en particular del 0 % al 20 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (A) a (G). En caso de que el componente (G) contenga estabilizadores, la proporción de estos estabilizadores asciende habitualmente a hasta el 2 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 1 % en peso, en particular del 0,01 % al 0,5 % en peso, resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes (A) a (G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.

10 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 (G).

15 Los pigmentos para la tinción de termoplásticos se conocen generalmente, véase por ejemplo R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, páginas 494 a 510. Como primer grupo preferente de pigmentos pueden mencionarse los pigmentos blancos, tales como óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato básico de plomo $[2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$, litopone, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De las dos modificaciones cristalinas más usadas (tipo rutilo y anatasa) del dióxido de titanio se usa en particular la forma de rutilo para la coloración blanca de las masas de moldeo de acuerdo con la invención. Ciertos pigmentos colorantes negros que pueden usarse de acuerdo con la invención son negro de óxido de hierro (Fe_3O_4), negro de espinela $[\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4]$, 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 se usa en la mayoría de los casos en forma de negro de horno o de gas. Véase para ello G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), páginas 78 y siguientes.

25 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 pigmentos azoicos o ftalocianinas. Los pigmentos de este tipo los conoce el experto.

30 Los agentes retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos que pueden añadirse a las masas termoplásticas de acuerdo con la invención, son por ejemplo haluros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo haluros de sodio, potasio, litio, por ejemplo cloruros, bromuros o yoduros. Adicionalmente pueden usarse fluoruro de zinc y cloruro de zinc. Además pueden usarse fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, representantes de este grupo sustituidos, aminas aromáticas secundarias, eventualmente en unión 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 (G).

35 Ciertos ejemplos de estabilizadores UV son diversas resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidas, que se usan generalmente en cantidades de hasta el 2 % en peso.

Ciertos agentes lubricantes y 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 (G) son alcohol estearílico, amidas y ésteres alquílicos del ácido esteárico así como ésteres de pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. Pueden usarse también dialquilcetonas, por ejemplo diestearilcetona.

40 Preferentemente, las masas 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 (E)) de ácido esteárico y/o estearatos. En principio pueden usarse también otros derivados de ácido esteárico tales como ésteres del ácido esteárico.

45 El ácido esteárico se prepara preferentemente mediante hidrólisis de grasas. Los productos obtenidos a este respecto representan habitualmente mezclas de ácido esteárico y ácido palmítico. Por tanto, tales productos tienen un amplio intervalo de ablandamiento, por ejemplo de 50 °C a 70 °C, dependiendo de la composición del producto. Preferentemente se usan productos con una proporción de ácido esteárico superior al 20 %, de manera especialmente preferente superior al 25 % en peso. Puede usarse también ácido esteárico puro (> 98 %).

50 Además puede incluir el componente (G) también estearatos. Los estearatos pueden fabricarse o bien mediante reacción de correspondientes sales de sodio con soluciones de sales metálicas (por ejemplo CaCl_2 , MgCl_2 , sales de aluminio) o mediante reacción directa del ácido graso con hidróxido metálico (véase por ejemplo Baerlocher Additives, 2005). Preferentemente se usa triestearato de aluminio.

Como aditivos adicionales se tienen en consideración también los denominados agentes de nucleación, tales como por ejemplo talco.

55

Preparación de la masa de moldeo

El orden en el que se mezclan los componentes (A) a (G) es discrecional.

5 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo extrusión. Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden prepararse por ejemplo mezclándose los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como prensas extrusoras de husillo, preferentemente prensas extrusoras de doble husillo, mezcladoras Brabender, mezcladoras Banbury así como amasadoras y extruyéndose a continuación. Tras la extrusión se enfría el material 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, sin embargo pueden mezclarse también todos los componentes conjuntamente.

10 Para obtener un mezclado lo más homogéneo posible es ventajoso un mezclado intensivo. Para ello se requieren generalmente tiempos de mezclado promedio de 0,2 a 30 minutos a temperaturas de 290 °C a 380 °C, preferentemente de 300 °C a 370 °C. Tras la extrusión se enfría el material extruido por regla general y se tritura.

Los ejemplos de masas de moldeo de acuerdo con la invención típicas pueden deducirse de la siguiente tabla.

Masa de moldeo	A	B	C	D	E	F	G
1	40	15	40	5	-	-	-
2	35	20	40	5	-	-	-
3	30	25	40	5	-	-	-
4	25	30	40	5	-	-	-
5	50	8	37	5	-	-	-
6	30	20	40	5	5	-	-
7	30	20	40	5	-	5	-
8	30	20	40	5	2,5	2,5	-
9	35	20	42,5	2,5	-	-	-
10	35	20	37,5	7,5	-	-	-

Masa de moldeo	Ejemplo 1 en % en peso	Ejemplo 2 en % en peso	Ejemplo 3 en % en peso	Ejemplo 4 en % en peso
A: polietersulfona, viscosidad de masa fundida 200 - 280 Pa s	10 - 50	14 - 45	20 - 45	30 - 45
B: poli(sulfuro de fenileno), viscosidad de masa fundida 60 - 100 Pa s	5 - 44,5	5 - 30	5 - 20	10 - 20
C: fibras de vidrio cortadas, longitud de apilamiento 2 - 4,5 mm	10 - 65	15 - 65	15 - 60	15 - 50
D: grafito, elasticidad del 70 - 120 %, superficie específica del 10 - 18 %	0,5 - 20	1 - 18	1 - 15	3 - 10
E: polietersulfona, índice de viscosidad al menos 46 ml/g	0 - 20	0,1 - 15	0,1 - 10	2 - 8
F: polietersulfona, M _w de 18.000 g/mol a 100.000 g/mol	0 - 20	0,1 - 15	1 - 9	2 - 8

15 Usos

Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención pueden usarse ventajosamente para la fabricación de fibras, láminas, espumas o cuerpos moldeados. Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la fabricación de piezas moldeadas para artículos domésticos, componentes eléctricos o electrónicos así como para la fabricación de cuerpos moldeados para el sector 20 automovilístico, en particular automóvil. Las propiedades mecánicas de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención favorecen el uso de la masa de moldeo termoplástica para la fabricación de fibras, láminas y/o cuerpos moldeados. En particular es adecuada la composición termoplástica para la fabricación de cuerpos 25 moldeados especiales en la construcción de automóviles y aparatos por ejemplo para fines industriales u orientados al consumidor. Así puede usarse la masa de moldeo termoplástica para la producción de piezas electrónicas, carcasas, partes de carcasa, tapas de cubierta, elementos de amortiguación, resortes, elementos de agarre, tubos de aire de admisión, cubiertas, canales de aire, rejillas de entrada de aire, partes de válvula.

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

Normas ISO

30 DIN ISO 527: plásticos - determinación de las propiedades de tracción - parte 1: principios generales (ISO 527-1:1993 incluyendo corr. 1: 1994); versión alemana EN ISO 527-1:1996

DIN ISO 179: plásticos - determinación de las propiedades de choque Charpy - parte 2: prueba de resistencia al choque instrumentada (ISO 179-2:1997); versión alemana EN ISO 179:1999.

DIN EN ISO 1628-1: plásticos – determinación de la viscosidad de polímeros en solución diluida mediante un viscosímetro capilar - parte 1: bases generales (ISO 1628-1:2009); versión alemana EN ISO 1628-1:2009

- 5 DIN EN ISO 1043-1: plásticos - letras indicadoras y símbolos - parte 1: polímero base y sus propiedades especiales (ISO 1043-1:2001); versión alemana EN ISO 1043-1:2002.

DIN ISO 9277: determinación de la superficie específica de sólidos mediante adsorción de gas según el procedimiento BET (ISO 9277:1995).

Observaciones generales

- 10 Los módulos E, la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura de las muestras se determinaron en el ensayo de tracción según la norma DIN ISO 527 en probetas para ensayos.

La resistencia al choque de los productos que contenían fibras de vidrio se determinó en barras ISO según la norma DIN ISO 179 1eU.

- 15 La viscosidad de masa fundida se determinó por medio de un reómetro capilar. A este respecto se determinó la viscosidad aparente a 380 °C como función de la velocidad de cizallamiento en un viscosímetro capilar (viscosímetro capilar Göttfert Rheograph 2003) con un tubo capilar circular de 30 mm de longitud, un radio de 0,5 mm, un ángulo de entrada de la boquilla de 180 °, un diámetro del recipiente de almacenamiento de la masa fundida de 12 mm y con un tiempo de precalentamiento de 5 minutos. Están indicados los valores determinados a 1000 Hz. La medición se continuó durante una hora. Está indicado el cociente del valor de medición tras una hora y el valor de partida.

- 20 El índice de viscosidad de los poliariléneteres se determinó en una solución al 1 % de N-metilpirrolidona a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1.

La elasticidad del grafito se midió en un cilindro metálico, en el que se comprimió el grafito con una presión de 5 a 70 MPa. Se midió la altura de la columna de grafito con carga de compresión y tras distensión, a partir de la diferencia se calculó la elasticidad (véase anteriormente).

- 25 La distribución del tamaño de partícula se determinó por medio de difracción láser en una suspensión altamente diluida. Como aparato de medición se usó el aparato Beckmann LS13320.

La superficie BET se determinó de acuerdo con la norma DIN ISO 9277.

Componente A

- 30 Como componente A se usó una polietersulfona con un índice de viscosidad de 49,0 ml/g (Ultrason® E 1010 de BASF SE). El producto usado presentaba el 0,19 % en peso de grupos Cl terminales y el 0,23 % en peso de grupos OCH₃ terminales. La viscosidad de masa fundida aparente determinada a 350 °C/1150 s⁻¹ asciende a 263 Pa s.

Componente B

Como componente B se usó un poli(sulfuro de fenileno) con una viscosidad de masa fundida de 76 Pa s a 350 °C y una velocidad de cizallamiento de 1150 s⁻¹.

- 35 Componente C

Como componente C se usaron fibras de vidrio cortadas con una longitud de apilamiento de 4,5 mm y un diámetro de fibra de 10 μm, que estaban dotadas de un acabado de poliuretano.

Componente D1

- 40 Como componente D1 se usó un grafito con una elasticidad del 90 %, con el 95 % de las partículas inferiores a 50 μm y una superficie específica de 16,1 m²/g. El valor de d₅₀ para el tamaño de partícula asciende a: 9 μm

Componente D2

Como componente D2 se usó un grafito con una elasticidad del 30 %, con el 95 % de las partículas inferiores a 40 μm y una superficie específica de 20,6 m²/g. El valor de d₅₀ para el tamaño de partícula asciende a: 9,5 μm

Componente E

- 45 Como componente E se usó una polietersulfona que se preparó tal como sigue:

Bajo atmósfera de nitrógeno se disolvieron 577,03 g de diclorodifenilsulfona, 495,34 g de dihidroxidifenilsulfona y

ES 2 541 532 T3

5,73 g de ácido 4,4'-bis-hidroxifenilvalérico 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 °C y se mantuvo durante 6 h a esta temperatura. A continuación se diluyó la mezcla de reacción con 1947 ml de NMP. Tras enfriar hasta una temperatura inferior a 80 °C se purgó la suspensión. Mediante filtración se separaron las partes constituyentes insolubles. La solución obtenida se hizo precipitar en agua. El polvo blanco obtenido se extrajo varias veces con agua caliente y a continuación se secó a 140 °C a vacío. La proporción de unidades de DPA se determinó en el 0,9 % en mol, el índice de viscosidad del producto era 46,9 ml/g.

Componente F

10 Como componente F se usó una polietersulfona con un índice de viscosidad de 55,6 ml/g, que presentaba el 0,20 % en peso de grupos OH terminales y el 0,02 % en peso de grupos Cl terminales.

Componente X

Como componente X se usó un terpolímero de etileno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo de la composición 67/25/8 (en % en peso) con un MFI de 6 g / 10 min (190 °C/2,16 kg) (caucho Lotader AX8900).

Resultados de medición

Ensayo	V1	2	3	V4	V5	6	V7	8	V9	V10	11	V12
Componente												
A	41	41	41	41	36	36	36	36	55	55	55	66
B	14	14	14	14	14	14	14	14	20	20	20	19
C	45	42	40	40	45	42	42	42	20	17	17	-
D1	-	3	5	-	-	3	-	3	-	-	3	-
D2	-	-	-	5	-	-	3	-	-	3	-	-
E	-	-	-	-	5	5	-	-	5	5	5	10
F							5	5	-	-	-	-
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
Propiedades												
Módulo E [GPa]	16,5	16,3	16,1	16,2	16,5	16,3	16,2	16,4	7,2	7,1	7,1	2,5
Alargamiento a la rotura [%]	1,4	1,4	1,4	1,2	1,9	1,8	1,5	1,5	2,1	2,1	2,2	24
Resistencia a la rotura [MPa]	148	146	143	134	161	156	143	150	112	110	113	72
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	42	42	40	33	52	48	38	43	112	110	113	72
Estabilidad en fundido a 380 °C	>100	5,4	3,3	6,5	>100	5,3	8,7	4,3	>20	9,2	3,1	>20

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo termoplástica que contiene
- 5 A) del 10 % al 50 % en peso al menos de un poliariléneter con en promedio como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena polimérica y sin grupos carboxilo,
 B) del 5 % al 44,5 % en peso al menos de un poli(sulfuro de fenileno),
 C) del 10 % al 65 % en peso al menos de una carga en forma de fibras y/o en forma de partículas,
 D) del 0,5 % al 20 % en peso de un grafito elástico con una elasticidad del 60 % al 130 %,
 E) del 0 % al 20 % en peso al menos de un poliariléneter que comprende grupos carboxilo,
 10 F) del 0 % al 20 % en peso al menos de un poliariléneter con en promedio al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena polimérica y sin grupos carboxilo,
 G) del 0 % al 40 % en peso al menos de un aditivo
- resultando la suma de las proporciones en peso de los componentes A) a G) el 100 % en peso con respecto a la masa moldeada.
- 15 2. Masa de moldeo termoplástica según la reivindicación 1, en la que el poliariléneter A) presenta una viscosidad en fundido aparente a 350 °C/1150 s⁻¹ de 150 Pa s a 300 Pa s.
3. Masa de moldeo termoplástica según las reivindicaciones 1 o 2, en la que el poliariléneter A) presenta un índice de viscosidad de 0,20 dl/g a 0,95 dl/g, medido según la norma DIN EN ISO 1628-1.
- 20 4. Masa de moldeo termoplástica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que como poliariléneter A) se usa una polietersulfona con en promedio como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena polimérica y sin grupos carboxilo.
5. Masa de moldeo termoplástica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el poli(sulfuro de fenileno) B presenta una viscosidad en fundido aparente a 350 °C/1150 s⁻¹ de 40 Pa s a 200 Pa s.
6. Masa de moldeo termoplástica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que como componente C) se usan fibras de vidrio.
- 25 7. Masa de moldeo termoplástica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que como componente D) se usa un grafito con un valor de d50 para el tamaño de partícula inferior a 20 µm.
8. Masa de moldeo termoplástica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que como componente D) se usa un grafito que comprende exclusivamente partículas que son más pequeñas de 100 µm.
- 30 9. Masa de moldeo termoplástica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que como poliariléneter E) se usa una polietersulfona que comprende grupos carboxilo.
10. Masa de moldeo termoplástica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el poliariléneter E) presenta un índice de viscosidad de 40 ml/g a 65 ml/g, medido según la norma DIN EN ISO 1628-1.
- 35 11. Masa de moldeo termoplástica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, en la que como poliariléneter F) se usa una polietersulfona con en promedio al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena polimérica y sin grupos carboxilo.
12. Uso de la masa de moldeo termoplástica de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de fibras, láminas o cuerpos moldeados.
13. Fibras, láminas o cuerpos moldeados que contienen una masa de moldeo termoplástica de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12.