

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 866**

51 Int. Cl.:

C08K 9/08 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2008** **E 08801512 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015** **EP 2181153**

54 Título: **Masas de moldeo de policarbonato reforzadas con fibra de vidrio**

30 Prioridad:

16.08.2007 DE 102007038438

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

18.05.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**SEIDEL, ANDREAS;
ERKELENZ, MICHAEL y
WENZ, ECKHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 535 866 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

Masas de moldeo de policarbonato reforzadas con fibra de vidrio

La invención se refiere a composiciones y masas de moldeo de policarbonato reforzadas con fibra de vidrio que, en comparación con el estado de la técnica, destacan por una alta rigidez, una alta fluidez, gran estabilidad de procesamiento, una buena resistencia a productos químicos y por una buena resistencia al envejecimiento frente a las influencias de la luz y el calor.

Las composiciones que contienen policarbonato y polímeros de estireno modificados con caucho como, por ejemplo, ABS (polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno) son conocidos por su equilibrio de excelentes propiedades mecánicas y buena fluidez en masa fundida. Se usan en los campos de aplicación más diversos, por ejemplo, en la construcción de automóviles, en el sector de la construcción, así como en carcasas de máquinas de oficina y electrodomésticos.

Para la fabricación de piezas moldeadas de gran superficie se requiere generalmente un bajo coeficiente de dilatación térmica y una buena estabilidad dimensional, así como estabilidad de forma y una alta rigidez. Tales propiedades pueden lograrse mediante la adición de cargas o sustancias de refuerzo. Pueden conseguirse altos módulos de elasticidad, especialmente mediante la adición de sustancias de refuerzo fibrosas. Sin embargo, la adición de cargas o sustancias de refuerzo influye en general desventajosamente en la tenacidad, así como especialmente también en las propiedades de flujo de las masas fundidas poliméricas, es decir, el comportamiento de procesamiento. Como consecuencia, generalmente se necesitan elevadas temperaturas de procesamiento que implican una reducción adicional de la tenacidad del material. Debido a estas condiciones de contorno, los grados de relleno realizables de sustancias de refuerzo y por tanto las rigideces de material alcanzables están realmente limitadas y frecuentemente no pueden obtenerse piezas moldeadas de gran superficie de paredes muy finas con tales composiciones de policarbonato correspondientes al estado de la técnica descrito a continuación. Para estos campos de aplicación existe el requisito de proporcionar tales composiciones de policarbonato con fluidez mejorada y mayor módulo de elasticidad con una tenacidad buena durante una amplia ventana de procesamiento y más estables frente al envejecimiento térmico. Como las piezas de moldeo fabricadas a partir de tales composiciones se barnizan frecuentemente y en el marco del correspondiente tratamiento posterior necesario generalmente se ponen en contacto con productos químicos como, por ejemplo, disolventes para pinturas, existe otro requisito en una suficiente resistencia a productos químicos. Por tanto, no se considera el uso de policarbonatos con bajo peso molecular para mejorar la fluidez en masa fundida polimérica, ya que éstos conducen normalmente a una influencia desventajosa de la resistencia a la tensofisuración.

Las composiciones de policarbonato reforzadas con fibra de vidrio que contienen copolímeros de vinilo modificados con caucho se conocen del estado de la técnica.

El documento WO-A 00/39210 divulga composiciones de policarbonato que contienen policarbonato, resina de estireno, éster de ácido fosfórico y agentes de refuerzo (por ejemplo, fibras de vidrio), así como dado el caso un polímero de injerto basado en un caucho compuesto de silicona-acrilato con una envuelta de injerto basada en monómero de vinilo que destaca por una resistencia a la hidrólisis mejorada, buena resistencia a la llama y por propiedades mecánicas mejoradas. Las resinas de estireno que van a usarse contienen un polímero de injerto con una base de caucho. No se divulgan ensimajes de fibra de vidrio.

El documento EP-A 1 240 250 divulga composiciones de policarbonato que contienen 10 - 93 % en peso de policarbonato, 3 - 50 % en peso de polímero de injerto con base elástica de caucho, 3 - 50 % en peso de copolímero termoplástico y 1 - 20 % en peso de una mezcla de carga mineral y fibrosa particulada que destacan por una reducida dilatación térmica, buena tenacidad, buena estabilidad dimensional y alta fluidez, así como por una calidad superficial mejorada en la zona de bebedero.

El documento EP-A 0 624 621 divulga composiciones de policarbonato que contienen 10 - 80 % en peso de policarbonato, 10 - 80 % en peso de polímero de injerto modificado con caucho, 5 - 50 % en peso de fibras de vidrio con un recubrimiento que contiene cera de poliolefina que destacan por una tenacidad y ductilidad mejoradas.

El documento EP-A 0 345 652 divulga composiciones de policarbonato que contienen 10 - 75 % en peso de policarbonato, 10 - 50 % en peso de polímero mixto de injerto basado en caucho, hasta el 50 % en peso de copolímero de estireno, 0,5 - 50 % en peso de terpolímero que contiene (met)acrilato de *terc*-butilo y del 5 al 50 % en peso de agentes de refuerzo (por ejemplo, fibras de vidrio) que destacan por una alta resistencia, buena tenacidad y por una baja coloración amarilla. Las fibras de vidrio que van a usarse en esta solicitud citada están provistas en general de un ensimaje y un agente de adhesión, sin embargo no se divulga la composición del ensimaje.

Pero los documentos anteriormente citados del estado de la técnica no divulgan composiciones que contengan policarbonato, copolímeros de vinilo sin caucho (por ejemplo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo), y ninguna cantidad o sólo pequeñas cantidades (es decir, hasta el 2 % en peso) de polímero de injerto que contiene caucho.

Las desventajas de las composiciones descritas en el estado de la técnica, que contienen polímeros de injerto modificados con caucho en cantidades superiores al 2 % en peso, son una fluidez en masa fundida demasiado pequeña y una resistencia al envejecimiento insuficiente.

Por el estado de la técnica también se conocen composiciones que contienen policarbonato, fibras de vidrio y copolímero de vinilo sin caucho que no contienen ninguna cantidad o sólo muy pequeñas cantidades de copolímeros de vinilo modificados con caucho.

El documento WO-A 84/04317 divulga composiciones de policarbonato que contienen policarbonato, resina de estireno, fibras de vidrio sin ensimaje y un polihidrogenosiloxano que destacan por una alta resistencia al impacto y un alto módulo.

5 El documento EP-A 0 647 679 divulga composiciones de policarbonato que contienen copolicarbonatos especiales con unidades monoméricas bisfenólicas y resorcinólicas, copolímero que contiene caucho y/o copolímero de componentes monoméricos vinilaromáticos y vinilcianúricos, así como carga inorgánica (por ejemplo, fibras de vidrio), que destacan por una buena fluidez, alta resistencia al impacto y buena calidad superficial. No se divulgan ensimajes de fibra de vidrio.

10 El documento EP-A 1 038 920 divulga composiciones de policarbonato constituidas esencialmente por un policarbonato aromático especial preparado mediante polimerización en masa fundida, una resina basada en estireno (por ejemplo, un copolímero de estireno-acrilonitrilo con un contenido de estireno de al menos el 20 %, preferentemente al menos el 30 %), una carga fibrosa de refuerzo y dado el caso un polímero elastomérico que destacan por una resistencia térmica en húmedo mejorada, así como una tenacidad mejorada. Se divulga que las
15 fibras de vidrio usadas pueden estar recubiertas de un ensimaje de polímeros (como, por ejemplo, resina epoxídica, resina de uretano, resina acrílica, resina de nailon, etc.). En los ejemplos se divulgan exclusivamente composiciones que contienen fibras de vidrio con ensimaje de poliuretano.

20 El documento WO-A 2006/040087 divulga composiciones de policarbonato que contienen policarbonato, un terpolímero de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico y fibras de vidrio largas que destacan por una combinación de resistencia a la tracción, módulo de elasticidad y resistencia al impacto mejoradas. Estas composiciones contienen preferentemente además al menos un polímero seleccionado del grupo de los polímeros de injerto que contienen caucho y copolímeros sin caucho. Se divulga que las fibras de vidrio largas pueden estar modificadas superficialmente con un ensimaje sin que se divulgue información sobre la química del ensimaje.

25 Las composiciones de policarbonato reforzadas con fibra de vidrio divulgadas en el estado de la técnica basadas en resinas de estireno sin caucho presentan generalmente concretamente una fluidez en masa fundida y resistencia al envejecimiento buenas, sin embargo, destacan por tenacidad insuficiente para determinados sectores de aplicación, especialmente a mayores temperaturas de procesamiento, así como resistencia a productos químicos y rigidez insatisfactorias.

30 Por tanto, esta invención se basó en el objetivo de proporcionar composiciones de policarbonato fácilmente fluidas y resistentes al envejecimiento frente a las influencias de la luz y el calor, con estabilidad de procesamiento mejorada (es decir, una tenacidad estable también a mayores temperaturas de procesamiento), rigidez mejorada y resistencia a productos químicos mejorada.

Sorprendentemente se encontró que este objetivo se consigue con composiciones que contienen

A) 40 a 70 partes en peso de policarbonato, poliéstercarbonato o una mezcla de los mismos,

35 B) 10 a 50 partes en peso, preferentemente 15 a 40 partes en peso, especialmente 20 a 35 partes en peso, de copolímero de vinilo sin caucho,

B.1 70 a 80 % en peso referido al componente B de estireno y

B.2 20 a 30 % en peso, referido al componente B de acrilonitrilo

C) 5 a 50 partes en peso, preferentemente 7 a 35 partes en peso, especialmente 8 a 25 partes en peso, de una fibra de vidrio con ensimaje con

40 C.1 una fibra de vidrio seleccionada de al menos un componente del grupo constituido por fibras continuas, fibras de vidrio largas y fibras de vidrio cortadas,

C.2 un ensimaje que contiene un polímero epoxídico, y

C.3 dado el caso un agente de adhesión.

estando constituido el ensimaje C.2 esencialmente por

45 C.2.1 50 a 100 % en peso, referido a C.2 de polímero epoxídico y

C.2.2 0 a 50 % en peso, referido a C.2 de uno o varios polímeros distintos, seleccionado del grupo de poliuretanos, poliolefinas, polímeros que contienen acrilato, polímeros que contienen estireno y poliamidas.

D) 0 a 2 partes en peso, preferentemente 0 a 1 parte en peso, con especial preferencia la composición libre de polímeros de injerto modificados con caucho, y

50 E) 0,1 a 3 partes en peso de aditivos de polímeros habituales en el comercio, estando la composición libre de polímeros modificados con caucho que son distintos a los del componente D), y

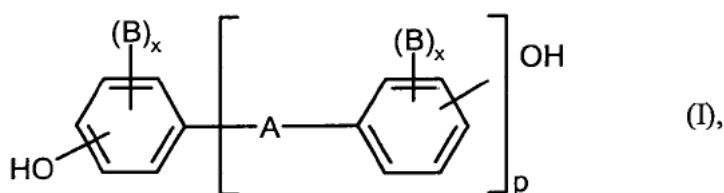
estando la suma de los componentes A + B + C + D + E normalizada a 100 partes en peso.

Componente A

Los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos adecuados según la invención según el componente A son conocidos en la literatura o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la literatura (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).

La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles, y dado el caso usando agentes de ramificación trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. También es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

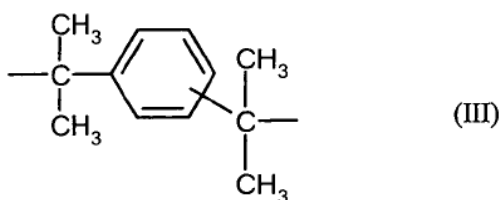
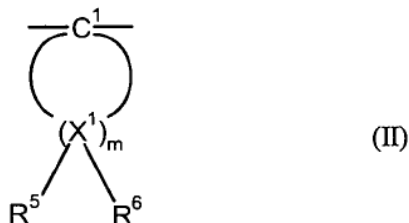
Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente aquellos de fórmula (I)



en la que

A significa un enlace sencillo, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el caso contienen heteroátomos,

o un resto de fórmula (II) o (III)



B respectivamente alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,

x respectivamente, independientemente entre sí, 0, 1 o 2,

p son 1 o 0, y

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

X¹ carbono y

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

Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos, así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

Los difenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenil-sulfona, así como sus derivados di y tetrabromados o clorados como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

Los difenoles pueden usarse por separado o como cualquier mezcla. Los difenoles son conocidos en la literatura o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la literatura.

Los interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de carbono en total en los sustituyentes alquilo, como 3,5-di-terc.-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc.-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que va a usarse asciende en general a entre el 0,5 % en mol y el 10 % en mol, referido a la suma de moles de los difenoles respectivamente usados.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida y en concreto preferentemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en mol, referido a la suma de los difenoles usados, de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres y más grupos fenólicos.

Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención según el componente A también pueden usarse del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso (referido a la cantidad total de difenoles que van a usarse), de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxil-arilo. Estos son conocidos (documento US-A 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la literatura. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.

Los policarbonatos preferentes son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % en mol, referido a las sumas de moles de difenoles, de difenoles distintos de los mencionados como preferentes o especialmente preferentes, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácidos del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

Se prefieren especialmente mezclas de los dicloruros de diácidos del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliéstercarbonatos se usan conjuntamente además un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

Además de los monofenoles ya mencionados, como interruptores de cadena para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos todavía se consideran sus ésteres de ácidos clorocarbónicos, así como los cloruros de ácidos de ácidos monocarboxílicos aromáticos que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos alquilo C₁ a C₂₂ o por átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C₂ a C₂₂ alifáticos.

La cantidad de interruptores de cadena asciende a respectivamente del 0,1 al 10 % en mol, referido en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a moles de difenoles y en el caso de interruptores de cadena de cloruros de ácidos monocarboxílicos a moles de dicloruros de ácidos dicarboxílicos.

Los poliéstercarbonatos aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de manera conocida (para esto véanse los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

Como agentes de ramificación pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos tri o polifuncionales, como tricloruro de ácido trimesínico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en mol (referido a los dicloruros de ácidos dicarboxílicos usados) o fenoles tri o polifuncionales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxil-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en mol referido a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse con los difenoles, los agentes de ramificación de cloruros de ácidos pueden introducirse junto con los dicloruros de ácidos.

En los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variarse aleatoriamente la proporción de unidades estructurales de carbonato. La proporción de grupos carbonato asciende preferentemente hasta el 100 % en mol, especialmente hasta el 80 % en mol, con especial preferencia hasta el 50 % en mol, referido a la suma de grupos éster y grupos carbonato. La proporción tanto de éster como de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o estadísticamente distribuida en el policondensado.

En una forma de realización preferente, el componente A presenta un peso molecular promedio en peso M_w (determinado por GPC, dispersión de la luz o sedimentación) de 23.000 g/mol a 40.000 g/mol, preferentemente de 24.000 g/mol a 35.000 g/mol, especialmente de 25.000 a 32.000 g/mol.

Componente B

5 El componente B es un copolímero de vinilo sin caucho de

B.1 70 a 80 % en peso, preferentemente 72 a 78 % en peso, especialmente 75 a 78 % en peso (respectivamente referido al componente B), de estireno y

B.2 20 a 30 % en peso, preferentemente 22 a 28 % en peso, especialmente 22 a 25 % en peso (respectivamente referido al componente B), de acrilonitrilo.

10 Los copolímeros B son de tipo resinoso, termoplásticos y sin caucho.

Los copolímeros de este tipo son conocidos y pueden prepararse por polimerización por radicales, especialmente por polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa.

15 Los (co)polímeros poseen preferentemente pesos moleculares medios M_w (media en peso, determinada por GPC, dispersión de la luz o sedimentación) entre 15.000 y 250.000 g/mol, preferentemente entre 50.000 y 200.000 g/mol, especialmente entre 80.000 y 160.000 g/mol.

Componente C

El componente C es una fibra de vidrio con ensimaje con

C.1 una fibra de vidrio seleccionada de al menos un componente del grupo constituido por fibras continuas (mechas), fibras de vidrio largas y fibras de vidrio cortadas,

20 C.2 un ensimaje que contiene un polímero epoxídico, cubriendo parcialmente o completamente el ensimaje, por ejemplo, la superficie de la fibra de vidrio y/o rellenando eventualmente los poros presentes de la fibra de vidrio, y

C.3 dado el caso un agente de adhesión.

25 El ensimaje C.2 y el agente de adhesión C.3 se usan en el componente C preferentemente en una cantidad tal que el contenido de carbono medido en el componente C se encuentre en del 0,1 al 1 % en peso, preferentemente en del 0,2 al 0,8 % en peso, con especial preferencia en del 0,3 al 0,7 % en peso.

30 Las fibras de vidrio según el componente C.1 se preparan preferentemente a partir de vidrio E, A o C. El diámetro de la fibra de vidrio asciende preferentemente a de 5 a 25 μm , con especial preferencia a de 6 a 20 μm , muy preferentemente a de 7 a 15 μm . Las fibras de vidrio largas presentan preferentemente una longitud de 5 a 50 mm, con especial preferencia de 5 a 30 mm, muy preferentemente de 7 a 25 mm. Las fibras de vidrio largas se describen, por ejemplo, en el documento WO-A 2006/040087. Las fibras de vidrio cortadas presentan preferentemente en hasta al menos el 70 % en peso de las fibras de vidrio una longitud de más de 60 μm .

El ensimaje C.2 está constituido preferentemente por

35 C.2.1 50 a 100 % en peso, preferentemente 70 a 100 % en peso, con especial preferencia 80 a 100 % en peso (respectivamente referido a C.2), de polímero epoxídico y

C.2.2 0 a 50 % en peso, preferentemente 0 a 30 % en peso, con especial preferencia 0 a 20 % en peso (respectivamente referido a C.2), de uno o varios polímeros distintos seleccionados del grupo constituido por poliuretanos, poliolefinas, polímeros que contienen acrilato, polímeros que contienen estireno y poliamidas.

40 Preferentemente, el ensimaje C.2 está constituido exclusivamente por polímero epoxídico C.2.1 (es decir, el ensimaje C.2 está libre de otros polímeros según el componente C.2.2).

En el caso del polímero epoxídico según el componente C.2.1 puede tratarse, por ejemplo, de una resina epoxídica, de un éster de resina epoxídica o de un poliuretano de resina epoxídica.

45 En una forma de realización preferente, en el caso del polímero epoxídico según el componente C.2.1 se trata de una resina epoxídica preparada a partir de

C.2.1.1 epíclorhidrina, y

C.2.1.2 un alcohol preferentemente aromático que presenta al menos dos grupos hidroxilo.

Preferentemente, el componente C.2.1.2 es una resina fenólica, por ejemplo, una novolaca, o un compuesto de fórmula (I). El componente C.2.1.2 especialmente preferente es bisfenol A.

50 Preferentemente, el componente C.3 es un silano. El silano posee en una forma de realización preferente un grupo funcional seleccionado del grupo de grupo amino, grupo epoxi, grupo ácido carboxílico, grupo vinilo y grupo

- 5 mercapto para la unión al polímero de ensimaje, así como de uno a tres, preferentemente tres grupos alcoxi para la unión a la fibra de vidrio. Por ejemplo y preferentemente, como componente C.3 se usa al menos un silano seleccionado del grupo constituido por viniltriclorosilano, viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilanos, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, N- β -(aminoetil) γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano y γ -cloropropiltrimetoxisilano. Las fibras de vidrio con ensimaje que contienen el componente C.3 presentan una mejor adherencia del ensimaje a la fibra de vidrio.

Componente D

El componente D comprende uno o varios polímeros de injerto de

- 10 D.1 5 al 70 % en peso, preferentemente 10 al 60 % en peso, especialmente 20 al 50 % en peso, de por lo menos un monómero de vinilo en
- D.2 30 al 95 % en peso, preferentemente 40 al 90 % en peso, especialmente 50 al 80 % en peso, de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea $< 10^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 0^{\circ}\text{C}$, con especial preferencia $< -20^{\circ}\text{C}$.
- 15 Los monómeros D.1 son preferentemente mezclas de
- D.1.1 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de ácido metacrílico como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y
- 20 D.1.2 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de ácido metacrílico como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida.

- 25 Los monómeros D.1.1 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros D.1.2 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo. Las combinaciones de monómeros especialmente preferentes son D.1.1 estireno y D.1.2 acrilonitrilo o D.1.1 y D.1.2 metacrilato de metilo.

- 30 Las bases de injerto D.2 adecuadas para los polímeros de injerto D están saturadas en una forma de realización preferente, es decir, esencialmente están libres de dobles enlaces. Con especial preferencia, D.2 es al menos un caucho seleccionado del grupo constituido por cauchos de acrilato, cauchos de silicona y cauchos compuestos de silicona-acrilato. D.2 es lo más preferente al menos un caucho seleccionado del grupo constituido por cauchos de silicona y cauchos compuestos de silicona-acrilato.

- 35 Los cauchos de acrilato adecuados según D.2 son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, referido a D.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres alquílicos C_1 a C_8 , por ejemplo, éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres de halogenoalquilo, preferentemente ésteres de halogenoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

- 40 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, como por ejemplo cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales como di y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Monómeros reticulantes preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados. Monómeros reticulantes especialmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulantes asciende preferentemente a del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2 % en peso, referido a la base de injerto D.2. En el caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a menos del 1 % en peso de la base de injerto D.2.

- 50 "Otros" monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferentes que dado el caso pueden servir, además de los ésteres de ácido acrílico, para la preparación de la base de injerto D.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, éteres vinilalquílicos $\text{C}_1\text{-C}_6$, metacrilato de metilo.

Otras bases de injerto adecuadas según D.2 son cauchos de silicona con sitios activos para injerto como se describen en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

- 55 Los copolímeros de injerto D se preparan mediante polimerización por radicales, preferentemente mediante polimerización en emulsión.

La base de injerto D.2 tiene en general un tamaño medio de partícula (valor d_{50}) de 0,05 a 1 μm , preferentemente de 0,07 a 0,5 μm , con especial preferencia de 0,1 a 0,4 μm . El tamaño medio de partícula d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual están respectivamente el 50 % en peso de las partículas. Puede determinarse mediante medición en ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

La proporción de gel de la base de injerto D.2 asciende en los polímeros de injerto preparados en polimerización en emulsión preferentemente a al menos el 30 % en peso, con especial preferencia a al menos 40 % en peso, especialmente a al menos 50 % en peso (medida en tolueno). El contenido de gel se determina a 25°C en un disolvente adecuado como la proporción insoluble en este disolvente (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I y II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Como en la reacción de injerto los monómeros de injerto no se injertan necesariamente completamente en la base de injerto, según la invención también se entiende por polímeros de injerto D aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se producen concomitantemente en la transformación. Estos productos también pueden contener en consecuencia (co)polímero de los monómeros de injerto libre, es decir, no unido químicamente al caucho.

E) Otros componentes

La composición puede contener como componente E otros aditivos, considerándose especialmente aditivos de polímeros como agentes ignífugos (por ejemplo, compuestos orgánicos de fósforo o halógeno, especialmente bisfenol A basado en oligofosfato), agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas, así como fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldeo, por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo distintas del componente C (por ejemplo, fibras de carbono, talco, mica, caolín, CaCO_3), así como colorantes y pigmentos (por ejemplo, dióxido de titanio u óxido de hierro).

Fabricación de las masas de moldeo y cuerpos moldeados

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención pueden fabricarse, por ejemplo, mezclando los constituyentes respectivos de manera conocida y combinando la masa fundida o extruyendo la masa fundida a temperaturas de 200 °C a 300 °C, preferentemente a de 240 a 300 °C, en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y prensas extrusoras de doble husillo.

El mezclado de los constituyentes individuales puede realizarse de manera conocida tanto sucesiva como simultáneamente y concretamente tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a temperatura mayor.

En una forma de realización preferente, la fabricación de las composiciones según la invención se realiza en una prensa extrusora de doble husillo fundiéndose y mezclándose inicialmente los componentes A, B, D y E e introduciéndose luego las fibras de vidrio C en la mezcla en masa fundida por una prensa extrusora lateral y dispersándose en ésta.

Por tanto, también es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de las composiciones según la invención.

Las masas de moldeo según la invención pueden usarse para fabricar cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstos pueden fabricarse, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, extrusión y el procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de las placas o láminas previamente fabricadas.

Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, piezas de carcasas de cualquier tipo, por ejemplo, para electrodomésticos como exprimidores, máquinas de café, batidoras; para máquinas de oficina como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopadoras; placas, tubos, canales para instalaciones eléctricas, ventanas y puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción de interiores y aplicaciones exteriores), así como piezas eléctricas y electrónicas como interruptores, enchufes de clavijas y enchufes hembra y componentes para vehículos utilitarios, especialmente para el sector del automóvil. Las composiciones según la invención también son adecuadas para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados o piezas moldeadas: piezas de instalación interior para vehículos sobre raíles, barcos, aviones, autobuses y otros vehículos, piezas de carrocería para vehículos, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para la difusión y comunicación de información, carcasas y revestimientos de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para ellos, vehículos de juguete para niños, paneles planos, carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte calorifugados, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios o de baños, rejillas de protección para orificios de ventilación y carcasas para útiles de jardinería.

Ejemplos

Componente A:

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular promedio en peso M_w de 28000 g/mol (determinado por GPC).

Componente B-1:

Copolímero SAN con un contenido de acrilonitrilo del 23 % en peso y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 130.000 g/mol.

Componente B-2:

Polímero ABS con una relación de contenido de acrilonitrilo: butadieno: estireno del 20:28:52 % en peso, preparado en polimerización en emulsión.

Componente C-1:

- 5 Fibra de vidrio cortada con un diámetro medio de 13 µm y un ensimaje de resina epoxídica preparado a partir de epíclorhidrina y bisfenol A. El contenido de carbono del componente C-1 asciende al 0,6 % en peso.

Componente C-2:

Fibra de vidrio cortada con un diámetro medio de 13 µm y un ensimaje de poliuretano. El contenido de carbono del componente C-1 asciende al 0,4 % en peso.

Componente D:

- 10 Metablen® SRK200 (Mitsubishi Rayon, Japón): caucho compuesto de acrilato-silicona injertado con estireno-acrilonitrilo, preparado en polimerización en emulsión

Componente E-1: tetraestearato de pentaeritritol

Componente E-2: estabilizador de fosfito

Preparación y comprobación de las masas de moldeo según la invención

- 15 El mezclado de los componentes se realiza en una prensa extrusora de doble husillo ZSK-25 de la empresa Werner & Pfleiderer a una temperatura de masa de 260 °C. Los cuerpos moldeados se fabrican a una temperatura de masa de 260 °C o 300 °C y una temperatura de la herramienta de 80 °C en una máquina de moldeo por inyección tipo Arburg 270 E.

- 20 Como medida de la fluidez en masa fundida sirve la viscosidad de fusión medida a 260 °C y una velocidad de cizallamiento de 1000 s⁻¹ según ISO 11443.

La resistencia al impacto se determina a 23 °C según ISO 180-1U en probetas de ensayo de dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm. Las probetas de ensayo se inyectaron a una temperatura de masa de 260 °C o 300 °C. El cambio de la resistencia al impacto a_K al aumentar la temperatura de procesamiento sirve de medida para la estabilidad de procesamiento de la composición y se calcula del siguiente modo:

$$\text{Estabilidad de procesamiento} = [(a_K^{260^\circ\text{C}} - a_K^{300^\circ\text{C}}) / a_K^{260^\circ\text{C}}] * 100\%$$

- 25 El módulo de elasticidad se determina en probetas que se inyectaron a 260 °C según ISO 527.

- 30 Como medida de la resistencia a productos químicos sirve la resistencia a la tensofisuración (ESC) en aceite de colza a temperatura ambiente. Se determina el tiempo hasta el fallo a rotura inducido por tensofisuración de una probeta de ensayo de dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm inyectada a una temperatura de masa de 260 °C que se presuriza mediante una plantilla de tensión con un alargamiento de las fibras exteriores externas del 2,4 % y se sumerge completamente en el medio. La medición se realiza según ISO 4599.

Como medida de la resistencia al envejecimiento térmico sirve la caída de resistencia al impacto determinada a 23 °C según ISO 180-1U en probetas de ensayo de dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm que se inyectaron a 260 °C durante un almacenamiento en aire caliente a 120 °C durante 1500 h.

- 35 Como medida de la resistencia a la luz UV sirve el cambio de color (cambio de la escala de grises) de probetas de ensayo de dimensión 60 mm x 40 mm x 2 mm que se inyectaron a 260 °C a un envejecimiento en luz caliente según la norma VW PV 1303 durante 6 ciclos de exposición.

Tabla 1: Masas de moldeo y sus propiedades

Componentes [partes en peso]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	(comp.)	(comp.)	(comp.)		(comp.)	(comp.)	(comp.)		(comp.)			
A PC	60,64	60,64	60,64	60,64	49,75	49,75	49,75	49,75	61,81	61,94	49,46	43,52
B-1 SAN	-	28,83	-	28,83	-	29,85	-	29,85	21,93	26,97	29,67	25,72
B-2 ABS	28,83	-	28,83	-	29,85	-	29,85	-	-	-	-	-
C-1 GF (con ensimaje epoxídico)	-	-	9,94	9,94	-	-	19,90	19,90	9,97	9,99	19,78	29,67
C-2 GF (con ensimaje de PU)	9,94	9,94	-	-	19,90	19,90	-	-	-	-	-	-
D Metablen SRK200	-	-	-	-	-	-	-	-	5,98	0,50	0,49	0,49
E-1 PETS	0,50	0,50	0,50	0,50	0,40	0,40	0,40	0,40	0,20	0,50	0,49	0,49
E-2 Irganox B900	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Propiedades												
Resistencia al impacto $a_k^{280^\circ\text{C}}$ [kJ/m ²]	30	25	43	39	23	27	n.m.	40	39	37	40	38
Resistencia al impacto $a_k^{300^\circ\text{C}}$ [kJ/m ²]	33	17	n.m.	35	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	39	37	37	38
Estabilidad de procesamiento [%]	-10,0	32,0	n.m.	10,3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0,0	0,0	7,5	0,0
Viscosidad en masa fundida [Pa·s]	315	193	329	229	333	187	356	202	247	212	198	233
Módulo de elasticidad [MPa]	3736	5147	3961	5070	5729	7000	5994	7488	4623	5189	7604	10178
Tiempo ESC hasta la rotura [h]	1,5	0,1	n.m.	21	0,5	0,02	n.m.	19	2,5	11	8	0,07
Cambio de la tenacidad con envejecimiento térmico (1500 h a 120°C) [%]	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	-41	n.m.	n.m.	+4	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Cambio de color con envejecimiento con luz caliente (cambio de la escala de grises en 6 ciclos)	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	-1,5	n.m.	n.m.	+/-0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
n.m. = no se midió												

De la tabla 1 puede deducirse que aquellas composiciones que contienen resina de estireno modificada con caucho de butadieno (ejemplos comparativos 1, 3, 5, 7 y 9) o SAN en combinación con una mayor cantidad de un polímero de injerto modificado con caucho (ejemplo comparativo 9) presentan una fluidez insuficiente y un módulo de elasticidad insuficiente en comparación con ejemplos según la invención del mismo contenido de fibra de vidrio (ejemplos 4, 8, 10-12). Además, en el uso de resinas de estireno modificadas con caucho de butadieno (ejemplo comparativo 5) también es poco satisfactoria la resistencia al envejecimiento térmico y a la luz. Las composiciones que no contienen fibras de vidrio con ensimaje basado en polímero epoxídico (ejemplos comparativos 1, 2, 5 y 6) destacan por una peor tenacidad en comparación con aquellas composiciones comparables con fibras de vidrio con un ensimaje basado en polímero epoxídico. Las composiciones sin caucho que contienen fibras de vidrio sin ensimaje basado en polímero epoxídico (ejemplos comparativos 2 y 6) muestran ciertamente una buena fluidez, pero una resistencia a productos químicos y estabilidad de procesamiento muy mala. Una buena combinación de fluidez, rigidez, resistencia a productos químicos, tenacidad, estabilidad de procesamiento, así como resistencia al envejecimiento bajo las influencias de la luz y el calor, sólo se consigue en las composiciones según la invención (ejemplos 4, 8, 10-12).

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene
 - A) 40 a 70 partes en peso de policarbonato, poliéstercarbonato o una mezcla de los mismos,
 - B) 10 a 50 partes en peso de copolímero de vinilo sin caucho de
 - 5 B.1 70 a 80 % en peso referido al componente B, de estireno y
 - B.2 20 a 30 % en peso, referido al componente B, de acrilonitrilo
 - C) 5 a 50 partes en peso de una fibra de vidrio con ensimaje, siendo el componente C una fibra de vidrio con ensimaje con
 - 10 C.1 una fibra de vidrio seleccionada de al menos un componente del grupo constituido por fibras continuas, fibras de vidrio largas y fibras de vidrio cortadas,
 - C.2 un ensimaje que contiene un polímero epoxídico, y
 - C.3 dado el caso un agente de adhesión.
 - estando constituido el ensimaje C.2 esencialmente de
 - C.2.1 50 a 100 % en peso, referido a C.2 de polímero epoxídico y
 - 15 C.2.2 0 a 50 % en peso, referido a C.2 de uno o varios polímeros adicionales, seleccionado del grupo de poliuretanos, poliolefinas, polímeros que contienen acrilato, polímeros que contienen estireno y poliamidas.
 - D) 0 a 2 partes en peso de polímeros de injerto modificados con caucho, y
 - E) 0,1 a 3 partes en peso de aditivos de polímeros habituales en el comercio,
 - 20 estando la composición libre de polímeros modificados con caucho, que son distintos a los del componente D).
 2. Composición según la reivindicación 1, que contiene 20 a 35 partes en peso de copolímero de vinilo sin caucho (componente B).
 3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, que está libre de polímeros de injerto modificados con caucho (componente D).
 - 25 4. Composición según la reivindicación 1, en la que como polímero epoxídico C.2.1 se usa una resina epoxídica preparada a partir de
 - C.2.1.1 epiclorhidrina y
 - C.2.1.2 un alcohol que presenta al menos dos grupos hidroxilo.
 - 30 5. Composición según la reivindicación 4, en la que como componente alcohólico bifuncional C.2.1.2 se usa bisfenol A.
 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la fibra de vidrio con ensimaje según el componente C presenta un contenido de carbono del 0,1 al 1 % en peso.
 7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la fibra de vidrio según el componente C presenta un diámetro medio de 5 a 25 μm .
 - 35 8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que como componente E está contenido al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por agentes ignífugos, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo distintas del componente C, así como colorantes y pigmentos.
 9. Composición según la reivindicación 1, que contiene como componente D un polímero de injerto con una base de caucho que esencialmente está libre de dobles enlaces.
 - 40 10. Composición según la reivindicación 9, que contiene como componente D un polímero de injerto con una base de caucho seleccionada del grupo constituido por caucho de acrilato, caucho de silicona y caucho compuesto de silicona-acrilato.
 - 45 11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la fibra de vidrio es una fibra de vidrio larga con una longitud de 5 a 50 mm.
 12. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de cuerpos moldeados.
 13. Cuerpo moldeado que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11.