



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 132**

51 Int. Cl.:  
**C08L 77/06** (2006.01)  
**C08K 7/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07016687 .1**  
96 Fecha de presentación : **24.08.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2028231**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

54 Título: **Masas moldeadas de poliamida a alta temperatura reforzadas con fibras de vidrio planas.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.05.2011**

73 Titular/es: **EMS-PATENT AG.**  
**Vía Innovativa 1**  
**7013 Domat/Ems, CH**

72 Inventor/es: **Harder, Phillipp;**  
**Jeltsch, Thomas y**  
**Lamberts, Nikolai**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

La presente invención se refiere a masas de moldeo de poliamida reforzadas que contienen poliamidas parcialmente aromáticas de alto punto de fusión y fibras de vidrio planas, especialmente con una sección transversal rectangular, es decir, fibras de vidrio con superficie de la sección transversal no circular y una relación de dimensiones del eje de la sección transversal principal con respecto al eje de la sección transversal secundario de 2 a 6, especialmente 3 a 6, de manera muy especialmente preferida de 3,5 a 5,0. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de las masas de moldeo de poliamida, así como a las piezas moldeadas fabricadas a partir de las mismas, es decir, especialmente piezas moldeadas por inyección. Las piezas moldeadas según la invención presentan una alta rigidez transversal y resistencia transversal.

Por poliamidas de alto punto de fusión se entiende según la invención una poliamida con un punto de fusión de por lo menos 270 °C (DSC, ISO 11357). Las poliamidas usadas según la invención tienen una HDT A (1,8 MPa) de por lo menos 260 °C cuando están reforzadas con al menos el 50 % en peso de fibras de vidrio.

Las poliamidas reforzadas desempeñan una función creciente en el sector de los materiales de construcción industriales ya que, además de alta rigidez, muestran una buena tenacidad y estabilidad dimensional al calor. Los campos de uso son, por ejemplo, piezas interiores y exteriores en el sector del automóvil y en el sector de otros medios de transporte, material de carcasa para instrumentos y aparatos para la telecomunicación, electrónica de consumo, aparatos domésticos, aparatos de ingeniería mecánica, aparatos en el sector de la calefacción y elementos de fijación para instalaciones. Son importantes en piezas en el sector del automóvil, por ejemplo, propiedades similares a metales pero que sólo se consiguen mediante masas de moldeo reforzadas altamente cargadas. En piezas de paredes delgadas se necesita especialmente una alta longitud de flujo de las masas de moldeo que, no obstante, no puede conseguirse o sólo muy malamente con masas de moldeo reforzadas con fibras de vidrio cortas y largas convencionales.

La ventaja especial de poliamidas reforzadas se encuentra además en la unión extraordinariamente buena entre la matriz polimérica y las sustancias de refuerzo. Esto también es válido con altos grados de refuerzo que conducen a productos con alto módulo de elasticidad a la tracción. No obstante, la tenacidad, la resistencia y la rigidez transversal, así como el estiramiento y la procesabilidad de los productos del estado de la técnica, no satisfacen todos los requisitos, especialmente cuando al mismo tiempo se requiere una alta estabilidad térmica y dimensional al calor.

A continuación se entenderá en la presente solicitud por poliamidas aquellos polímeros cuyas unidades estructurales se mantienen juntas por enlaces amida (-NH-CO-) y que pueden prepararse por policondensación o polimerización de monómeros como, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, halogenuros de ácidos dicarboxílicos, dinitrilos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas. A este respecto puede tratarse de homo o copoliamidas o mezclas de las mismas. El promedio en número de la masa molar de las poliamidas se encontrará por encima de 5.000, preferiblemente por encima de 8.000, pero por debajo de 30.000, especialmente por debajo de 20.000 g/mol, correspondientes a viscosidades en disolución de  $\eta_{rel}$  inferior a 2,3, especialmente de  $\eta_{rel}$  inferior a 1,9, con especial preferencia de  $\eta_{rel}$  inferior a 1,8 (medidas en m-cresol, 0,5 % en peso, 20 °C).

El documento EP 0 196 194 B1 describe una hebra constituida por una pluralidad de filamentos individuales de vidrio que presentan una sección transversal no circular, así como su fabricación. La sección transversal de las fibras de vidrio puede ser ovalada, elíptica, elíptica con estricción (estricciones) (la llamada fibra de capullo o "cocoon") o poligonal.

El documento EP 0 246 620 B1 describe un objeto a partir de un plástico termoplástico reforzado con fibra de vidrio en el que las fibras de vidrio presentan una sección transversal rectangular, elíptica o con forma de envuelta (con forma de capullo). Por sección transversal "con forma de envuelta" se entiende en el documento EP 0 246 620 B1 fibras de vidrio con una forma alargada u ovalada o una forma curvada, respectivamente con una sección estriccionada. Estas fibras de vidrio presentan una relación de aspecto de 2.

El documento EP 0 376 616 B1 describe una composición de polímeros termoplásticos que comprende un plástico termoplástico y del 1 al 65 % de un refuerzo de tipo fibra con una sección transversal no circular en la que la superficie de la sección transversal y la relación de los ejes transversales de las fibras de refuerzo perpendiculares entre sí se caracterizan más detalladamente. La sección transversal de las fibras de refuerzo presenta un contorno curvado o semicircular. La composición destaca por una alta estabilidad dimensional y estiramiento más pequeño.

Para la reducción del estiramiento de las piezas moldeadas fabricadas termoplásticamente, según el documento JP 10219026 A2 la matriz de material termoplástico se refuerza con una mezcla de fibras de vidrio con sección transversal circular y fibras de vidrio con sección transversal plana. En el único ejemplo de este

documento se cita poliamida 66 como matriz polimérica.

El documento JP 2006045390 A2 describe un granulado reforzado con fibra de vidrio larga constituido por una matriz termoplástica y hasta el 60 % en peso de fibras de vidrio con sección transversal plana. La longitud del granulado y la fibra son idénticas. Las propiedades ventajosas de las piezas moldeadas fabricadas a partir de la composición reforzada según el documento JP 2006045390 A2 son una buena calidad superficial y alta resistencia al impacto. El documento JP 2006-045390 da a conocer concretamente pellas que contienen fibras de vidrio largas planas incorporadas en una resina termoplástica. Estas pellas pueden usarse para la fabricación de cuerpos moldeados reforzados con fibras de vidrio que destacan por una buena resistencia al impacto y una buena resistencia a la tracción. Como resina preferida para las pellas se mencionan poliamidas, entre otras poliamidas aromáticas, pero no se especifican más detalladamente.

El documento JP 8259808 A2 describe masas de moldeo de poliamida a partir del 50 al 80 % en peso de una resina de poliamida, preferiblemente de una poliamida 6 con una viscosidad relativa de 2,5 a 4,0, y del 20 al 50 % en peso de fibras planas, así como dado el caso hasta el 30 % en peso de una carga.

El documento EP 1 788 026 B1 describe masas de moldeo de poliamida reforzadas de una mezcla de poliamida 66 y una copoliamida 6T/6I. Como material de refuerzo se usa una mezcla de fibras de vidrio y fibras de carbono.

El documento JP 07-018186 se refiere a una composición de resina termoplástica con alta resistencia a la flexión, alta resistencia al impacto y alta estabilidad dimensional al calor. La composición de resina contiene como medio de refuerzo un polvo que se obtiene mediante molienda de fibras de vidrio planas. El objetivo especial de este documento parece ser mejorar la anisotropía en cuerpos moldeados reforzados. Esto se consigue mediante el uso del polvo como medio reforzante. Como ejemplos de resinas que pueden reforzarse correspondientemente se mencionan, entre otras, nailon, poliéster saturado, policarbonato, poliacetal, poliestireno, polipropileno, polietileno, etc., prefiriéndose nailon, poliéster saturado y policarbonato.

El documento EP 1693418 da a conocer una composición de resina que puede usarse para la preparación de un reflector de la luz. La composición de resina según esta revelación contiene 30-80 por ciento en masa de una composición de poliamida parcialmente aromática con un punto de fusión de 260-350 °C. Además, la composición de resina puede contener el 10-60 por ciento en masa de fibras de vidrio con sección transversal redonda como cargas. La composición de resina destaca, además de por las buenas propiedades de reflexión, por la resistencia al calor y las buenas propiedades mecánicas, así como por un buen módulo de elasticidad a la flexión.

Por tanto, es objetivo de la presente invención poner a disposición nuevas masas de moldeo de poliamida reforzadas basadas en poliamidas de alto punto de fusión, es decir, con puntos de fusión de por lo menos 270 °C que superan claramente a las masas de moldeo con fibras de vidrio con sección transversal circular en lo referente a la estabilidad dimensional al calor, las propiedades mecánicas y de procesamiento. Las piezas moldeadas fabricadas a partir de las masas de moldeo presentarán además una alta rigidez transversal y resistencia transversal.

El objetivo anterior se alcanza mediante las masas de moldeo de poliamida según la reivindicación 1, el procedimiento según la reivindicación 24, el uso según la reivindicación 29, el procedimiento para la preparación de los cuerpos moldeados según la reivindicación 28, así como por los cuerpos moldeados, especialmente las piezas moldeadas por inyección según la reivindicación 25.

En las reivindicaciones dependientes están contenidas ventajosas formas de realización de la invención.

Se constató según la invención que las fibras de vidrio planas, especialmente aquellas con sección transversal rectangular, es decir, con sección transversal no circular (relación de los ejes de la sección transversal  $\geq 2$ , especialmente  $\geq 3$ ) muestran en comparación con aquellas con sección transversal circular (como, por ejemplo, fibras de vidrio cortadas habituales que normalmente presentan una sección transversal circular) claras ventajas en las propiedades mecánicas, el procesamiento y la calidad superficial. Esto es especialmente válido a altos contenidos de fibra de vidrio de  $\geq 50$  %.

Cuando a continuación se hable de fibras de vidrio rectangulares esto significa que la sección transversal de las fibras de vidrio es rectangular o casi rectangular o representa un rectángulo redondeado de tal forma que los lados largos del rectángulo estén orientados casi paralelos entre sí y los lados cortos del rectángulo estén curvados en los extremos o estén completamente curvados, estando moldeados en último caso los lados cortos similarmente a los segmentos de elipses o círculos. En comparación con las fibras de "capullo", la sección transversal de las fibras de vidrio rectangulares no muestra ninguna estricción.

Por tanto, según la invención, en masas de moldeo de PA6T/6I (70:30) con el 60 % en peso de

fibras de vidrio a por lo demás la misma formulación con fibras de vidrio planas se encuentra una resistencia al impacto con probeta entallada casi el doble de alta que en el uso de fibras de vidrio con geometría circular. Estos altos valores de tenacidad también se obtienen cuando se usa PA6T/6I (70:30) con menor masa molar ( $\eta_{rel} = 1,57$ ). Una PA6T/6I (70:30) con menor masa molar posee una viscosidad de fusión más baja y, por tanto, ventajas para el procesamiento de moldeo por inyección.

Normalmente, en poliamidas con menores masas molares se encuentran valores de tenacidad más bajos que en aquellas con mayores masas molares. No obstante, con altos grados de carga se dificulta el procesamiento termoplástico debido a una mayor viscosidad de las poliamidas de mayor peso molecular. Esto se manifiesta en un empeoramiento del llenado del molde, sitios de incidencia y peor calidad superficial.

Ahora se ha constatado según la invención que especialmente con altas proporciones de fibras de vidrio planas (50 % en peso y más) pueden fabricarse productos con las masas de moldeo según la invención, especialmente con poliamidas parcialmente aromáticas de baja viscosidad, con especial preferencia con PA6T/6I o PA6T/66 de baja viscosidad, que destacan por una buena procesabilidad, bajo estiramiento, alta calidad superficial y esencialmente mayor tenacidad que aquellos materiales que contienen fibras de vidrio que poseen una sección transversal circular.

En comparación con las fibras de vidrio con sección transversal circular, las fibras de vidrio con una sección transversal cuyos ejes principal y secundario presentan diferentes valores (fibras de vidrio planas) permiten una densidad reticular apreciablemente mayor a altos grados de refuerzo, por lo que resultan mayores módulos y resistencias, especialmente transversalmente a la dirección de la fibra. La mejora que cabe esperar en lo referente a la rigidez y la resistencia sólo surte efecto totalmente cuando los espacios tendencialmente más pequeños entre las fibras de vidrio planas se infiltran suficientemente con matriz polimérica y la matriz hace posible una transmisión suficiente de las fuerzas que aparecen en la deformación. Sólo las poliamidas usadas según la invención con viscosidad baja aprovechan completamente el potencial de las fibras de vidrio planas geoméricamente ventajosas.

Precisamente las piezas que durante la aplicación están bajo carga de compresión como, por ejemplo, carcasas de manómetros, de válvulas o de contadores de agua sacan provecho de la elevada rigidez y resistencia transversal a la dirección de la fibra porque mediante esto mejoran, entre otras cosas, la presión de rotura y la retención de forma. Debido a la mayor rigidez transversal de las piezas fabricadas a partir de las masas de moldeo según la invención que dependiendo de la composición se encuentran del 10 al 40 % por encima del nivel de las masas de moldeo con fibras de vidrio de sección transversal circular resultan deformaciones claramente más pequeñas de la pieza bajo carga de compresión variable. Esto es de especial interés ya que precisamente las masas de moldeo basadas en poliamidas parcialmente aromáticas, especialmente aquellas que contienen principalmente unidades de tereftalamida (unidades de (6T)) reforzadas con fibras de vidrio habituales de sección transversal circular, presentan una baja rigidez transversal en comparación con la rigidez longitudinal. Y lo que es más importante, en el diseño de la pieza moldeada las resistencias transversales son claramente más bajas en comparación con la rigidez longitudinal. Esta carencia puede compensarse mediante el uso de fibras de vidrio planas en combinación con poliamidas de baja viscosidad ya que mediante esto no sólo se elevan los valores individuales para la rigidez longitudinal y transversal, así como para la resistencia longitudinal y transversal, sino también la relación de la rigidez transversal con respecto a la longitudinal, así como la relación de la resistencia transversal con respecto a la longitudinal. La rigidez y la resistencia transversal se determinan perpendicularmente a la dirección de procesamiento y, por tanto, también perpendicularmente a la dirección de la fibra de vidrio en la pieza moldeada.

La matriz de las masas de moldeo de poliamida usada según la invención se basa en al menos una poliamida de alto punto de fusión (componente (A)) que posee un punto de fusión de por lo menos 270 °C y una HDT A de por lo menos 260 °C (a un grado de refuerzo de por lo menos el 50 % en peso).

La poliamida de alto punto de fusión (componente (A)) tiene una viscosidad en disolución medida en m-cresol (0,5 % en peso, 20 °C) de  $\eta_{rel}$  inferior a 2,3, preferiblemente de  $\eta_{rel}$  inferior 1,9, especialmente de  $\eta_{rel}$  inferior 1,8.

Se considera como poliamida de alto punto de fusión una poliamida basada en ácidos dicarboxílicos aromáticos y diaminas alifáticas. Una parte de los ácidos dicarboxílicos aromáticos puede estar sustituida por ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos, una parte de las diaminas alifáticas puede estar sustituida por diaminas cicloalifáticas y/o aralifáticas. Una sustitución parcial de los ácidos dicarboxílicos y de las diaminas también puede realizarse mediante lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos.

Por tanto, se forman las poliamidas de alto punto de fusión a partir de los siguientes componentes:

(A<sub>1</sub>) ácidos dicarboxílicos:

50 - 100 % en moles de ácido tereftálico referido al contenido total de ácidos presentes,

0 - 50 % en moles de otro ácido dicarboxílico aromático con 8 a 20 átomos de carbono y/o  
0 - 50 % en moles de un ácido dicarboxílico alifático con 6 a 36 átomos de carbono y/o 0 -  
50 % en moles de un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 a 20 átomos de carbono,

(A<sub>2</sub>) diaminas:

- 5 50 - 100 % en moles de al menos una diamina seleccionada del grupo 1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, MACM, PACM, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y MXDA, referido al contenido total de diaminas presentes,
- 10 0 - 50 % en moles de otras diaminas con 4 a 36 átomos de carbono,
- representando en las poliamidas de alto punto de fusión el contenido en moles en porcentaje de ácidos dicarboxílicos el 100 % y el contenido en moles en porcentaje de diaminas el 100 %, y/dado el caso a partir de:

(A<sub>3</sub>) ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas que contienen

- 0 - 100 % en moles de lactamas con 6 a 12 átomos de carbono, y/o
- 15 0 - 100 % en moles de ácidos aminocarboxílicos con 6 a 12 átomos de carbono.

Mientras que los componentes (A<sub>1</sub>) y (A<sub>2</sub>) se usan de forma considerablemente equimolar, la concentración de (A<sub>3</sub>) asciende como máximo al 35 % en peso, preferiblemente como máximo al 25 % en peso, especialmente como máximo al 20 % en peso referido a la suma de (A<sub>1</sub>) a (A<sub>3</sub>).

- 20 Adicionalmente a los componentes A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> usados de forma considerablemente equimolar pueden usarse ácidos dicarboxílicos (A<sub>1</sub>) o diaminas (A<sub>2</sub>) para regular la masa molar o para compensar las pérdidas de monómeros en la preparación de poliamida de manera que en su totalidad pueda predominar la concentración de un componente A<sub>1</sub> o A<sub>2</sub>.

- 25 Una parte del ácido tereftálico (TPS) puede estar sustituida hasta el 50 % en moles, preferiblemente hasta el 48 % en moles y especialmente el 46 % en moles, por otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos con 6 a 36 átomos de carbono (referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos). Entre los ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados figuran el ácido naftalendicarboxílico (NDA) y el ácido isoftálico (IPS). Ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados son ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido erúico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico y ácido dimérico. Ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos adecuados son el ácido cis y/o trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico y/o el ácido cis y/o trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico (CHDA).
- 30

- 35 Las diaminas usadas como componente (A<sub>2</sub>) al 50 - 100 % en moles se seleccionan del grupo de 1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, MACM, PACM, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y MXDA. De éstas se prefieren las diaminas 1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina y 1,12-dodecanodiamina, especialmente 1,6-hexanodiamina.

- 40 Las diaminas obligatoriamente usadas anteriormente mencionadas pueden estar sustituidas en cantidades secundarias de no más del 50 % en moles, de preferiblemente no más del 40 % en moles y especialmente no más del 30 % en moles (referido a la cantidad total de las diaminas) por otras diaminas con 4 a 36 átomos de carbono. Ejemplos de diaminas alifáticas lineales o ramificadas son 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina (OMDA), 1,9-nonanodiamina (NMDA), 2-metil-1,8-octanodiamina (MODA), 2,2,4-trimetilhexametildiamina (TMHMD), 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMHMD), 5-metil-1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina y 1,18-octadecanodiamina. Como diaminas cicloalifáticas pueden usarse, por ejemplo, ciclohexanodiamina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano (BAC), isofocondiamina, norbornanodimetilamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano (PACM), 2,2-(4,4'-diaminodiciclohexil)propano (PACP) y 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano (MACM). Como diamina aralifática es de mencionar m-xililendiamina (MXDA).
- 45

- 50 Adicionalmente a los ácidos dicarboxílicos y diaminas descritos también pueden usarse lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos como componentes formadores de poliamida (componente (A<sub>3</sub>)). Compuestos adecuados son, por ejemplo, caprolactama (CL), ácido ω-aminocaproico, ácido ω-aminononanoico, ácido ω-aminoundecanoico (AUA), laurilactama (LL) y ácido ω-aminododecanoico (ADA). La concentración de los ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas usados junto con los componentes A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> asciende como máximo al

35 % en peso, preferiblemente como máximo al 25 % en peso y con especial preferencia como máximo al 20 % en peso, referido a la suma de los componentes A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. Las lactamas especialmente preferidas son lactamas o  $\alpha,\omega$ -aminoácidos con 4, 6, 7, 8, 11 ó 12 átomos de C. Éstas son las lactamas pirrolidin-2-ona (4 átomos de C),  $\epsilon$ -caprolactama (6 átomos de C), enantlactama (7 átomos de C), caprilactama (8 átomos de C), laurilactama (12 átomos de C) o los  $\alpha,\omega$ -aminoácidos ácido 1,4-aminobutanoico, ácido 1,6-aminohexanoico, ácido 1,7-aminoheptanoico, ácido 1,8-aminooctanoico, ácido 1,11-aminoundecanoico y ácido 1,12-aminododecanoico.

Como las diaminas son compuestos más volátiles que los ácidos dicarboxílicos, en el proceso de preparación se produce una pérdida de diaminas. Se pierde diamina en la evaporación del agua, en la extracción del precondensado y en la posterior condensación en la masa fundida o en la fase sólida. Por tanto, para compensar la pérdida de diamina se añade preferiblemente a la mezcla de monómeros un exceso de diaminas del 1 al 8 % en peso referido a la cantidad total de diaminas. Con el exceso de diaminas también se regula el peso molecular y la distribución de los grupos terminales. En el caso del procedimiento usado según los ejemplos, con un exceso de diaminas inferior al 3 % se forma un exceso de grupos terminales carboxilo de 10 a 150 mmol/kg. En el caso de un exceso de diaminas de más del 3 % se forma un exceso de grupos terminales amino de 10 a 150 mmol/kg.

Para regular la masa molar, la viscosidad relativa o la fluidez o el MVR, a la mezcla y/o al precondensado (antes de la posterior condensación) pueden añadirse reguladores en forma de ácidos monocarboxílicos o monoaminas. Ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o monoaminas adecuados como reguladores son ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valerianoico, ácido caproico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, n-octilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, estearilamina, ciclohexilamina, 3-(ciclohexilamino)-propilamina, metilciclohexilamina, dimetilciclohexilamina, bencilamina, 2-feniletilamina, entre otros. Los reguladores pueden usarse por separado o en combinación. También pueden usarse otros compuestos monofuncionales como reguladores que pueden reaccionar con un grupo amino o ácido como anhídridos, isocianatos, halogenuros de ácido o ésteres. La cantidad de uso habitual de los reguladores se encuentra entre 10 y 200 mmoles por kg de polímero.

Las copoliamidas parcialmente aromáticas (A) pueden prepararse con procedimientos en sí conocidos. Procedimientos adecuados se han descrito en distintos sitios y a continuación se especificarán algunos de los posibles procedimientos tratados en la bibliografía de patentes: los documentos DE 195 13 940, EP 0 976 774, EP 0 129 195, EP 0 129 196, EP 0 299 444, US 4.831.106, US 4.607.073, DE 14 95 393 y US 3.454.536.

La preparación más usual y adecuada para la preparación del componente (A) es la preparación de dos etapas de primero un precondensado de bajo peso molecular de baja viscosidad y posterior postcondensación en la fase sólida o de la masa fundida (por ejemplo, en la prensa extrusora). También es posible un procedimiento de tres etapas a partir de 1. precondensación, 2. polimerización en fase sólida y 3. polimerización en masa fundida como se especifica en el documento DE 696 30 260.

Para productos con puntos de fusión inferiores a 300 °C también es adecuado, por ejemplo, el procedimiento discontinuo de una etapa descrito en los documentos US 3.843.611 y US 3.839.296 en el que la mezcla de los monómeros o sus sales se calientan durante 1 a 16 horas a temperaturas de 250 a 320 °C y la presión se reduce desde un máximo con evaporación del material gaseoso material, dado el caso con ayuda de un gas inerte, hasta la presión más baja de hasta 1 mm de Hg (133,3 Pa).

#### Representantes concretos de la PA según la invención

PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/610, PA 6T/612, PA 6T/12, PA 6T/11, PA 6T/6, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 6T/106, PA 6T/1010, PA 6T/66/106, PA 6T/MACM10, PA 6T/MACM12, PA 6T/MACM18, PA 6T/MacMI, PA MACMT/61, PA 6T/PACM6, PA 6T/PACM10, PA 6T/PACM12, PA 6T/PACM18, PA 6T/PACMI, PACMT/6I, PA MPT/MPI, PA MPT/MP6, PA 6T/MPI, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/61/66, PA 6T/61/6, PA 6T/6I/12, PA 6T/66/6, PA 6T/66/12, PA 6T/6I/MACMI, PA 6T/66/PACM6.

Según la invención, como poliamidas de alto punto de fusión (A) se prefieren especialmente las siguientes copoliamidas parcialmente aromáticas:

- poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y hexametilendiamina como único componente de diamina;
- poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 52 % en moles de ácido tereftálico y hexametilendiamina;
- poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 54 % en moles de ácido tereftálico y

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | hexametilendiamina;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|    | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 62 % en moles de ácido tereftálico y hexametilendiamina;                                                                                                                                                                                                                   |
| 5  | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y 2-metil-1,5-pentanodiamina;                                                                                                                                                                                                           |
|    | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y una mezcla de hexametilendiamina y 2-metil-1,5-pentanodiamina;                                                                                                                                                                        |
| 10 | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y una mezcla de al menos dos diaminas seleccionadas del grupo hexametilendiamina, nonanodiamina, metiloctanodiamina y decanodiamina, usándose al menos el 50 % en moles de hexametilendiamina referido a la cantidad de diamina total,; |
|    | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y una mezcla de hexametilendiamina y dodecanodiamina, usándose al menos el 50 % en moles de hexametilendiamina referido a la cantidad de diamina total;                                                                                 |
| 15 | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y una mezcla de hexametilendiamina y trimetilhexametilendiamina, usándose al menos el 50 % en moles de hexametilendiamina referido a la cantidad de diamina total;                                                                      |
|    | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y una mezcla de hexametilendiamina y m-xilendiamina, usándose al menos el 50 % en moles de hexametilendiamina referido a la cantidad de diamina total;                                                                                  |
| 20 | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y una mezcla de hexametilendiamina y bis-(4-aminociclohexil)-metano, usándose al menos el 50 % en moles de hexametilendiamina referido a la cantidad de diamina total;                                                                  |
|    | - poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y una mezcla de hexametilendiamina y bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano, usándose al menos el 50 % en moles de hexametilendiamina referido a la cantidad de diamina total;                                                         |
| 25 | - poliamida semicristalina 6T/6I con 50 al 80 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 20 al 50 % en moles de unidades de hexametenisofalamida;                                                                                                                                                                             |
|    | - poliamida semicristalina 6T/6I con 55 al 75 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 25 al 45 % en moles de unidades de hexametenisofalamida;                                                                                                                                                                             |
| 30 | - poliamida semicristalina 6T/6I con 62 al 73 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 25 al 38 % en moles de unidades de hexametenisofalamida;                                                                                                                                                                             |
|    | - poliamida semicristalina 6T/6I con 70 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 30 % en moles de unidades de hexametenisofalamida;                                                                                                                                                                                         |
| 35 | - poliamida semicristalina 6T/66 con 50 al 80 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 20 al 50 % en moles de unidades de hexametenadipamida (66);                                                                                                                                                                          |
|    | - poliamida semicristalina 6T/66 con 50 al 65 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 35 al 50 % en moles de unidades de hexametenadipamida (66);                                                                                                                                                                          |
| 40 | - poliamida semicristalina 6T/66 con 52 al 62 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 38 al 48 % en moles de unidades de hexametenadipamida (66);                                                                                                                                                                          |
|    | - poliamida semicristalina 6T/66 con 55 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 45 % en moles de unidades de hexametenadipamida (66);                                                                                                                                                                                      |
|    | - poliamida ternaria semicristalina 6T/6I/66 con 50 al 70 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 5 al 45 % en moles de unidades de hexametenisofalamida y 5 al 45 % en moles de unidades de hexametenadipamida (66);                                                                                                      |
| 45 | - PA 6T/6I/X semicristalina con al menos 50 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 0 al 40 % en moles de unidades de hexametenisofalamida y 10 al 50 % en moles de unidades alifáticas de fórmula $\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-$ siendo n igual a 6, 11 ó 12;                                                     |

- PA 6T/6I/X semicristalina con al menos 50 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 10 al 30 % en moles de unidades de hexametenisofaltalamida y 10 al 40 % en moles de unidades alifáticas de fórmula  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-CO-}$  siendo n igual a 6, 11 ó 12;
- 5 - PA 6T/6I/X ternaria semicristalina con 52 al 73 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 0 al 36 % en moles de unidades de hexametenisofaltalamida y 12 al 48 % en moles de unidades alifáticas de fórmula  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-CO-}$  siendo n igual a 6, 11 ó 12;
- PA 6T/6I/X semicristalina con 52 al 73 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 10 al 36 % en moles de unidades de hexametenisofaltalamida y 12 al 38 % en moles de unidades alifáticas de fórmula  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-CO-}$  siendo n igual a 6, 11 ó 12;
- 10 - mezclas de poliamida 6T/6I amorfa con como máximo el 40 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y al menos 60 % en moles de unidades de hexametenisofaltalamida y un exceso de poliamida semicristalina 6T/6I o 6T/66 con al menos 52 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida;
- 15 - poliamida parcialmente aromática y semicristalina que contiene hasta el 26 % en moles de unidades alifáticas que pueden prepararse mediante condensación de ácidos grasos dimerizados con hasta 44 átomos de carbono y una diamina alifática o cicloalifática, especialmente con hexametilendiamina.

20 En una primera forma de realización, las fibras de vidrio planas usadas según la invención (componente (B<sub>1</sub>)) son fibras de vidrio cortas con forma plana y una superficie de la sección transversal no circular, siendo la relación de los ejes de la sección transversal perpendiculares entre sí superior o igual a 2, especialmente superior o igual a 3, y el eje más pequeño de la sección transversal presenta una longitud de  $\geq 3 \mu\text{m}$ . Se prefiere especialmente una fibra de vidrio lo más rectangular posible en sección transversal en la que la relación de los ejes de la sección transversal sea superior a 3, especialmente superior o igual a 3,5. Las fibras de vidrio se presentan en forma de vidrio cortado con una longitud de 2 a 50 mm. La concentración de fibra de vidrio en las masas de moldeo según la invención se encuentra entre el 40 y el 80 % en peso, preferiblemente entre el 48 y el 75 % en peso, especialmente entre el 48 y el 65 % en peso y en una forma de realización especial de la invención siempre está presente en cantidades de por lo menos el 60 % en peso.

30 En una segunda forma de realización, las fibras de vidrio planas usadas según la invención son fibras de vidrio largas con forma plana y una superficie de la sección transversal no circular, siendo la relación de los ejes de la sección transversal perpendiculares entre sí superior o igual a 2, especialmente superior o igual a 3, y el eje más pequeño de la sección transversal presenta una longitud de  $\geq 3 \mu\text{m}$ . Se prefiere especialmente una fibra de vidrio larga lo más rectangular posible en sección transversal en la que la relación de los ejes de la sección transversal sea superior a 3, especialmente superior o igual a 3,5. Las fibras de vidrio usadas según la invención como mecha (componente B<sub>1</sub>) presentan un diámetro (eje pequeño de la sección transversal de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 3 a 10  $\mu\text{m}$ . Se prefieren especialmente las llamadas fibras de vidrio planas con una relación de los ejes de la sección transversal de 3,5 a 5,0. Según la invención se usan especialmente fibras de vidrio E. Además de las fibras de vidrio E preferidas se usan especialmente fibras de vidrio S ya que en comparación con las fibras de vidrio E poseen una resistencia a la tracción un 30 % mayor. Pero también pueden usarse otros tipos de fibra de vidrio como, por ejemplo, fibras de vidrio A, C, D, M, R o mezclas discrecionales de las mismas o mezclas con fibras de vidrio E y/o S.

45 En una forma de realización alternativa de la invención sólo se usan fibras de vidrio planas en sección transversal casi rectangular con forma alargada con una relación de aspecto, es decir, una relación de dimensiones del eje principal de la sección transversal con respecto al eje secundario de la sección transversal de 2 a 6, especialmente 3 a 6, de manera muy especialmente preferida de 3,5 a 5,0. En esta forma de realización no se usan fibras de vidrio con forma de capullo o el llamado hilado de fibra de vidrio (fibras de capullo o "cocoon"), es decir, fibras de vidrio con un forma alargada u ovalada o una forma curvada con al menos una sección estrangulada.

50 En otra forma de realización alternativa según la invención las fibras de vidrio planas usadas según la invención pueden presentarse en mezcla con fibras de carbono (fibras de grafito). Por tanto, mediante el intercambio de una parte de las fibras de vidrio por fibras de carbono se forma un compuesto de refuerzo de fibras híbrido cuya rigidez es elevada en comparación con las fibras de vidrio puras. La mezcla de fibras de vidrio y de carbono puede presentar una relación en peso de fibra de vidrio/fibras de carbono de 70/30 a 97/3, especialmente de 80/20 a 95/5.

55 Las masas de moldeo de poliamida según la invención pueden prepararse mediante los conocidos procedimientos para la preparación de granulado cilíndrico reforzado con fibra larga, especialmente mediante el procedimiento de pultrusión, en el que la hebra de fibra continua (mecha) se impregna completamente con la masa fundida polimérica y a continuación se enfría y se corta.

El granulado cilíndrico reforzado con fibra larga obtenido de este modo y manera que presenta preferiblemente una longitud de granulado de 3 a 25 mm, especialmente de 4 a 12 mm, puede procesarse posteriormente con los procedimientos de procesamiento habituales (como por ejemplo, moldeo por inyección, compresión) para dar piezas moldeadas, consiguiéndose propiedades especialmente buenas de la pieza moldeada con procedimientos de procesamiento respetuosos. En este contexto, respetuoso significa sobre todo que se evita en gran parte una rotura de fibra excesiva y la fuerte reducción de la longitud de fibra de la que va acompañada. En el moldeo por inyección significa esto que preferiblemente se usan husillos con gran diámetro y baja relación de compresión, especialmente inferior a 2, y canales de boquillas y de bebedero ampliamente dimensionados. Adicionalmente se proporcionará que los granulados cilíndricos se fundan rápidamente con ayuda de altas temperaturas de los cilindros (calentamiento por contacto) y las fibras no se trituren demasiado debido a un esfuerzo cortante excesivo. Considerando estas medidas, según la invención se obtienen piezas moldeadas que de media presentan una mayor longitud de fibra que las piezas moldeadas comparables fabricadas a partir de masas de moldeo reforzadas con fibras cortas. Mediante esto se consigue una mejora adicional de las propiedades, especialmente en el módulo de elasticidad a la tracción, la resistencia a la rotura y la resistencia al impacto con probeta entallada.

Las fibras de carbono continuas usadas en el procedimiento de pultrusión presentan un diámetro de 5 a 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 6 a 8  $\mu\text{m}$ .

Para acelerar la impregnación de fibras, las fibras pueden calentarse previamente hasta temperaturas de hasta 400 °C con ayuda de un precalentamiento adecuado por IR, por contacto, por radiación o con gas caliente. Los dispositivos con superficies de expansión dentro de la cámara de impregnación proporcionan una impregnación completa de las fibras con la masa fundida polimérica. Las hebras que salen de la unidad de impregnación pueden moldearse mediante sistemas de rodillos controlados de manera que se obtenga un granulado con sección transversal circular, elíptica o rectangular.

Para mejorar la unión a la matriz y la manipulación de fibras, las fibras pueden estar recubiertas de capas químicamente diferentes como se conoce en el estado de la técnica para las fibras de vidrio y de carbono.

Sorprendentemente, según la invención también se ha conseguido alcanzar altos valores de impacto con probeta entallada usando vidrio cortado que por lo demás sólo se observaban con el refuerzo de fibras largas y poliamidas con altos pesos moleculares. Según la invención se consiguen altos valores de resistencia al impacto con probeta entallada, especialmente con altos valores de refuerzo: valores de resistencia al impacto con probeta entallada superiores a 20 kJ/m<sup>2</sup> con una proporción de fibra de vidrio del 50 al 60 % en peso, resistencias al impacto con probeta entallada superiores a 23 kJ/m<sup>2</sup> con una proporción de fibra de vidrio superior al 60 % en peso.

Además, según la invención se consiguen altas longitudes de flujo, especialmente en las piezas de paredes delgadas (moldeo por inyección) fabricadas a partir de las masas de moldeo: longitudes de flujo de > 120 mm con grados de refuerzo de  $\leq 65$  % en peso. Pero en el uso adicional de lubricantes internos y/o externos pueden realizarse longitudes de flujo absolutamente significativamente mayores como muestra el Ejemplo 11.

Opcionalmente pueden añadirse otras cargas y sustancias de refuerzo a las masas de moldeo (componente (B<sub>2</sub> a B<sub>4</sub>)) en cantidades del 0 al 30 % en peso. Como otras sustancias de refuerzo preferidas son de mencionar a modo de ejemplo fibras de carbono (fibras de grafito), fibras de boro, fibras de aramida (p- o m-aramida (por ejemplo, Kevlar® o Nomex®, DuPont) o sus mezclas) y fibras de basalto y fibras de vidrio con sección transversal redonda o sus mezclas, pudiendo usarse las fibras de refuerzo mencionadas como fibras cortas o largas, también en forma de una mezcla de distintas fibras.

Como componente (B<sub>2</sub>), las masas de moldeo termoplásticas según la invención pueden contener preferiblemente una carga particulada o una mezcla de dos o más cargas diferentes, también en combinación con sustancias de refuerzo. Por ejemplo, se consideran cargas particuladas minerales basadas en talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, cal, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio macizas o huecas o vidrio molido, especialmente fibras de vidrio planas molidas, compuestos metálicos permanentemente magnéticos o magnetizables y/o aleaciones. Las cargas también pueden estar superficialmente tratadas.

Pero las masas de moldeo según la invención también pueden contener otros aditivos (C) como, por ejemplo, del grupo de los estabilizadores inorgánicos como, por ejemplo, halogenuros de cobre, estabilizadores orgánicos, lubricantes, colorantes, agentes de nucleación, pigmentos metálicos, filtros metálicos, partículas recubiertas de metal, agentes ignífugos halogenados, agentes ignífugos libres de halógenos, modificadores de la resistencia al impacto, otros polímeros como, por ejemplo, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), antiestáticos, aditivos de la conductividad, agentes de desmoldeo, blanqueantes ópticos, silicatos en capas naturales, silicatos en capas sintéticos o mezclas de los aditivos

mencionados.

Determinados aditivos influyen negativamente en la fluidez de las masas de moldeo y, por tanto, en el procesamiento en piezas moldeadas de manera que la composición de las masas de moldeo alcanza rápidamente sus límites en lo referente al grado de refuerzo. Pero usando las fibras de vidrio planas, especialmente las fibras de vidrio con sección transversal casi rectangular, la fluidez de, por ejemplo, las masas de moldeo ignífugas puede ajustarse satisfactoriamente, incluso a altos grados de refuerzo. Por tanto, por ejemplo, las masas de moldeo PA 6T/6I ignífugas con sales de ácido fosfínico y/o sales de ácido difosfínico, especialmente los fosfinatos de aluminio y calcio, y dado el caso polifosfato de melamina (clasificación de inflamabilidad según UL-94: V0 a 0,8 mm de espesor de la probeta de ensayo), todavía pueden procesarse bien incluso a grados de refuerzo del 50 al 60 % en peso y presentan una buena superficie. A este respecto, la concentración del agente ignífugo se encuentra preferiblemente en el intervalo del 10 al 18 % en peso, especialmente en el intervalo del 11 al 15 % en peso referido a la masa de moldeo de poliamida reforzada. El agente ignífugo está especialmente compuesto por una mezcla del 8,0 - 17,8 % en peso de fosfinato y/o difosfinato de aluminio, cinc y/o calcio, y del 0,2 - 10,0 % en peso de polifosfato de melamina.

Como antiestáticos pueden usarse en las masas de moldeo según la invención, por ejemplo, negro de humo y/o nanotubos de carbono.

Pero el uso de negro de humo además de las fibras de carbono presentes también puede servir para mejorar la coloración negra de la masa de moldeo.

Como silicatos en capas pueden usarse en las masas de moldeo según la invención, por ejemplo, caolines, serpentinas, talco, mica, vermiculitas, ilitas, esmectitas, montmorillonita, hectorita, hidróxidos dobles o mezclas de los mismos. Los silicatos en capas pueden estar tratados superficialmente, pero también pueden estar sin tratar.

Como estabilizadores o protectores del envejecimiento pueden usarse en las masas de moldeo según la invención, por ejemplo, antioxidantes, agentes fotoprotectores, estabilizadores de UV, absorbentes de UV o bloqueadores de UV.

Como ya se expuso anteriormente, las fibras de vidrio planas (B<sub>1</sub>) se usan según la invención como vidrio cortado (fibras de vidrio cortas) o alternativamente como mechas (fibras de vidrio continuas o largas). Estas fibras de vidrio presentan diámetros del eje pequeño de la sección transversal de 3 a 20 µm y un diámetro del eje grande de la sección transversal de 6 a 40 µm, encontrándose la relación de los ejes de la sección transversal perpendiculares entre sí en el intervalo de 2 a 6, especialmente 3 a 6, de manera muy especialmente preferida de 3,5 a 5,0. Especialmente se usan según la invención fibras de vidrio E y/o S. Pero también pueden usarse todos los otros tipos de fibra de vidrio como, por ejemplo, fibras de vidrio A, C, D, M, R o mezclas discrecionales de las mismas o mezclas con fibras de vidrio E y/o S. Se usan los ensimajes habituales para poliamida como, por ejemplo, diversos ensimajes de aminosilano, prefiriéndose ensimajes estables a alta temperatura.

La preparación de las masas de moldeo de poliamida según la invención puede realizarse en máquinas de incorporación mediante mezclado como, por ejemplo, prensas extrusoras de un solo husillo o de doble husillo o amasadoras de husillos. Generalmente, la proporción polimérica se funde inicialmente y el material de refuerzo (fibras de vidrio y/o fibras de carbono) puede aportarse en el mismo sitio o en sitios distintos de la prensa extrusora, por ejemplo, mediante un alimentador lateral. La incorporación mediante mezclado se realiza preferiblemente a temperaturas de los cilindros ajustadas de 280 °C a 360 °C. Con el procesamiento respetuoso de las masas de moldeo según la invención resultan piezas moldeadas reforzadas en las que la distribución de la longitud de fibras está claramente desplazada hacia mayores longitudes de fibra. Por tanto, las piezas moldeadas según la invención presentan de media una longitud de fibra media del 20 al 200 % mayor en comparación con piezas moldeadas basadas en fibras de vidrio con sección transversal redonda.

Los cuerpos moldeados fabricados a partir de las masas de moldeo según la invención se usan para la fabricación de piezas interiores y exteriores, preferiblemente con función portante o mecánica, en el sector de la electrónica, mobiliario, deporte, ingeniería mecánica, sanitario e higiene, medicina, técnica energética y de propulsión, automóvil y otros medios de transporte o material de carcasa para instrumentos y aparatos para la telecomunicación, electrónica de consumo, aparatos domésticos, ingeniería mecánica, sector de la calefacción o elementos de fijación para instalaciones o para recipientes y piezas de ventilación de todo tipo.

Como posibles aplicaciones para los cuerpos moldeados fabricados a partir de las masas de moldeo según la invención son de mencionar sobre todo el sector de los repuestos de moldeo por compresión de metales en el que es de esperar una rigidez extremadamente alta en combinación con una buena tenacidad.

**Aplicaciones****Sector de los aparatos eléctricos**

- Elementos de tope y/o de ajuste para herramientas eléctricas de mano con o sin funciones eléctricas integradas (dispositivos de interconexión moldeados de "moulded interconnect devices", MID)
- 5 - Bielas y/o pistones para martillos neumáticos en una realización homogénea, es decir, de un material o como parte híbrida, es decir, de una combinación de materiales
- Carcasas, caja de engranajes para amoladoras de ángulo, máquinas taladradoras, cepillos eléctricos o máquinas afiladoras con o sin funciones eléctricas integradas (MID) en realización homogénea o como parte híbrida, pudiendo ser determinadas áreas funcionales (por ejemplo, superficies de transmisión de fuerza, superficies deslizantes, áreas decorativas visibles, área de sujeción) de otro material compatible o incompatible (por ejemplo, para deslaminación o deformación precisa, punto de rotura previsto, limitación del par de fuerza o par de torsión).
- 10 - Receptáculos para herramientas, por ejemplo, manguitos y/o fijaciones
- Carcasas de máquina de coser, mesas de deslizamiento con o sin funciones eléctricas integradas (MID)
- 15 - Carcasas o partes de carcasas para la telecomunicación (por ejemplo, teléfonos móviles), electrónica para oficina (carcasas de ordenadores portátiles y proyectores) y electrónica de consumo

**Sector sanitario y de la higiene**

- Carcasas y/o elementos funcionales (por ejemplo, para bombas, mecanismos de transmisión, válvulas) para duchas para la boca, cepillos de dientes, baños confort, cabinas de ducha, centros de higiene con o sin funciones eléctricas integradas (MID) en realización homogénea o como parte híbrida
- Diversos conectores o módulos de conexión
- Carcasas de bombas, carcasas de válvulas o carcasas de contadores de agua con o sin funciones eléctricas integradas (MID) en realización homogénea o como parte híbrida.
- 25

**Sector de los electrodomésticos**

Carcasas y/o elementos funcionales para sistemas de cierre mecánicos, eléctricos o electromecánicos, sistemas de bloqueo o sensores con o sin funciones eléctricas integradas (MID) para

- Frigoríficos, congeladores, arcones congeladores
- 30 - Hornos, hornillos, cocinas de vapor
- Lavavajillas

**Sector del automóvil**

Carcasas y/o monturas con o sin funciones eléctricas integradas (MID) en realización homogénea o como parte híbrida para

- 35 - Elementos de mando/conmutadores (por ejemplo, para ajuste de los retrovisores, ajuste de la posición del asiento, iluminación, indicador de dirección)
- Sensores interiores, por ejemplo, para la ocupación de asientos
- Sensores exteriores (por ejemplo, para ayudas para aparcar, medidor de distancias con ultrasonidos o con radar)
- 40 - Sensores en el compartimento del motor (por ejemplo, sensores de vibración o de sacudidas)
- Iluminación interior y exterior
- Motores y/o elementos de propulsión en el interior y el exterior (por ejemplo, para funciones de comodidad para el asiento, ajuste del retrovisor exterior, ajuste y/o reajuste de los faros principales, luz de curva)

- Sistemas de control y/o regulación para la propulsión del vehículo (por ejemplo, para guía de medios y/o la regulación de, por ejemplo, combustible, aire, refrigerante, lubricante)

Elementos funcionales mecánicos y/o carcasas de sensores con o sin funciones eléctricas integradas (MID) para

- 5
- Sistemas de cierre, bloqueos, sistemas de remolque, por ejemplo, en puertas giratorias del vehículo, puertas correderas, puerta o capó del compartimento del motor, puerta del maletero, ventanas del automóvil
  - Conectores para conducciones de fluidos, conectores en el sector de la electricidad del automóvil y la electrónica del automóvil

## 10 Sector de la ingeniería mecánica

- Piezas normalizadas ISO y/o elementos de máquinas (por ejemplo, tornillos, tuercas, pernos, chavetas, ejes, engranajes) en dimensiones estándar o diseño específico para la aplicación o realización homogénea

- 15
- Piezas normalizadas ISO y/o elementos de máquinas como, por ejemplo, tornillos, tuercas, pernos, chavetas, ejes dimensiones estándar o diseño específico para la aplicación o como parte híbrida, pudiendo ser determinadas áreas de función como, por ejemplo, superficies de transmisión de fuerza, superficies deslizantes, áreas decorativas visibles de otro material compatible o incompatible (por ejemplo, para deslaminación precisa, punto de rotura previsto, limitación del par de fuerza/de torsión).

- 20
- Soportes, pies de soporte, bases para máquinas de mecanizado como, por ejemplo, taladradoras de montante, taladradoras de mesa, fresadoras o máquinas combinadas para el procesamiento de metal y/o madera
  - Insertos, por ejemplo, casquillos roscados
  - Tornillos de rosca cortante

## 25 Sector de la técnica energética y de propulsión:

- Marcos, carcasas, partes de soporte (sustrato) y/o elementos de fijación para celdas solares con o sin funciones eléctricas integradas (MID) en realización homogénea o como parte híbrida.
- Elementos de reajuste y/o de ajuste (por ejemplo, para cojinetes, charnelas, juntas, barras de tracción, varillas de empuje) para colectores.

- 30
- Carcasas de bombas y/o carcasas de válvulas con o sin funciones eléctricas integradas (MID) en realización homogénea o como parte híbrida.

## Sector de equipos médicos

- 35
- Marcos, carcasas, partes de soporte con o sin funciones eléctricas integradas (MID) en realización homogénea o como parte híbrida para instrumentos de monitorización y/o equipo para apoyar las funciones vitales.
  - Instrumental desechable como, por ejemplo, tijeras, abrazaderas, pinzas, mangos de cuchillas en realización homogénea o como parte híbrida
  - Construcciones para la fijación a corto plazo o de emergencia de fracturas en realización homogénea o como parte híbrida
- 40
- Andadores con o sin funciones eléctricas integradas (MID) y/o sensores para el control de carga en realización homogénea o como parte híbrida.

Los siguientes ejemplos y figuras explicarán la invención, pero sin limitarla.

### Ejemplos

En los ejemplos y los ejemplos comparativos se usaron los materiales mencionados a continuación:

- 45
- PA tipo A: Poliamida 6T/6I (70:30) con un  $M_n$  de aproximadamente 11.000 g/mol ( $\eta_{rel} = 1,57$ ), EMS-CHEMIE AG, Suiza

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | PA tipo A-VK:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Poliamida 6T/6I (70:30) con un $M_n$ de aproximadamente 1.000 g/mol ( $\eta_{rel} = 1,12$ ), EMS-CHEMIE AG, Suiza                                                                                                                                                  |
|    | PA tipo B:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Poliamida 6T/66 (60:40) con $\eta_{rel} = 1,67$ , EMS-CHEMIE AG, Suiza                                                                                                                                                                                             |
| 5  | Fibras de vidrio tipo A:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | NITTOBO CSG3PA-820, 3 mm de largo, 28 $\mu m$ de ancho, 7 $\mu m$ de grosor, relación de aspecto de los ejes de la sección transversal = 4, ensimaje de aminosilano, NITTO BOSEKI, Japón (usar fibras de vidrio planas, según la invención)                        |
| 10 | Fibras de vidrio tipo B:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | NITTOBO CSH3PA-870, 3 mm de largo, 20 $\mu m$ de ancho, 10 $\mu m$ de grosor, relación de aspecto de los ejes de la sección transversal = 2, ensimaje de aminosilano, NITTO BOSEKI, Japón (usar fibras de vidrio planas, con forma de capullo, según la invención) |
|    | Fibras de vidrio tipo C:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | CS 7928, 4,5 mm de largo, 10 $\mu m$ de diámetro, BAYER AG, Alemania (fibras de vidrio con sección transversal circular, estado de la técnica)                                                                                                                     |
| 15 | Melapur®200/70:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | un polifosfato de melamina (Ciba Spez. GmbH), agente ignífugo, n° CAS: 218768-84-4                                                                                                                                                                                 |
|    | Exolit®GP1230:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | una sal orgánica de fósforo (Clariant Products GmbH), agente ignífugo.                                                                                                                                                                                             |
| 20 | Las masas de moldeo de las composiciones en la Tabla 1 a 3 se preparan en una prensa extrusora de doble husillo de la empresa Werner u. Pfleiderer tipo ZSK 30. Los granulados PA6T/6I, PA6T/66, así como los aditivos, se dosifican en la zona de entrada. La fibra de vidrio se dosifica en la masa fundida polimérica por un alimentador lateral de 3 unidades de carcasa antes de la boquilla.                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 25 | La temperatura de la carcasa se ajustó como perfil creciente hasta 350 °C. A 150 a 200 rpm se alcanzaron 10 kg de rendimiento. La granulación se realizó mediante una granulación submarina bajo agua en la que la masa fundida polimérica se presionó a través de una boquilla perforada y se granuló en una corriente de agua por una cuchilla giratoria directamente después de la salida de la boquilla. Después de la granulación y el secado a 110 °C durante 24 h, las propiedades de granulación se midieron y se fabricaron las probetas de ensayo. |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 30 | Las probetas de ensayo se fabricaron en una unidad de moldeo por inyección Arburg ajustándose las temperaturas de los cilindros de 300 °C a 350 °C y una velocidad circunferencial del husillo de 15 m/min. La temperatura del molde se eligió a 100 - 140 °C.                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Las mediciones se realizaron según las siguientes normas y en las siguientes probetas de ensayo.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Módulo de elasticidad a la tracción:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Barra de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Resistencia a la rotura y alargamiento a la rotura:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 35 | ISO 527 con una velocidad de tracción de 5 mm/min                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Barra de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Resistencia al impacto según Charpy:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | ISO 179/*eU                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Barra de ensayo ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo B1, 80 x 10 x 4 mm, temperatura 23 °C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 40 | * 1 = sin instrumentar, 2 = instrumentada                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Resistencia al impacto con probeta entallada según Charpy:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | ISO 179/*eA                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Barra de ensayo ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo B1, 80 x 10 x 4 mm, temperatura 23 °C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | * 1 = sin instrumentar, 2 = instrumentada                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                    |

Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), entalpía de la masa fundida (ΔH)

Norma ISO 11357-1/-2

Granulado

5 La calorimetría diferencial de barrido ("Differential Scanning Calorimetry") (DSC) se realizó con tasa de calentamiento de 20 °C/min.

Viscosidad relativa:

DIN EN ISO 307, en disolución de m-cresol al 0,5 % en peso, temperatura 20 °C

MVR: (índice volumétrico de fusión, de Melt volume rate)

Según ISO 1133 a 330 o 340 °C y una carga de 21,6 kg

10 Longitud de flujo:

Las longitudes de flujo se determinaron mediante una máquina de moldeo por inyección Arburg (tipo: ARBURG - ALLROUNDER 320-210-750). Se fabricaron espirales de flujo de la dimensión 1,5 mm x 10 mm a una temperatura de masa de 330 - 340 °C y una temperatura del molde de 120 - 130 °C.

Encogimiento:

15 La contracción durante el procesamiento por moldeo por inyección se determinó según ISO 294-4 mediante una placa de dimensión 60 x 60 x 2 mm (placa de contracción). Las placas de contracción se fabricaron mediante una máquina de moldeo por inyección Ferromatik Milacron K85D-S/2F a temperaturas de los cilindros de 320 a 340 °C, una presión de compresión de 600 bar (60 MPa) y una temperatura del molde de 160 °C.

20 Presión de rotura:

Un cuerpo de moldeo por inyección cilíndrico cerrado por un lado (diámetro interno 27,2 mm; espesor de pared: 4 mm) se llena de agua, se monta mediante un acoplamiento hidráulico rápido en un banco de ensayo de presión de rotura y se somete a un ensayo de presión de rotura (carga de presión interna a corto plazo hasta el fallo) con 10 bar/s de presión creciente. En las tablas se especifica la máxima presión alcanzada.

25 Si en la tabla no se especifica de otro modo, las probetas de ensayo se usan en estado seco. Para esto, las probetas de ensayo se guardan en un entorno seco al menos 48 h a temperatura ambiente después del moldeo por inyección.

Tabla 1: Ejemplos 1 a 5 y Ejemplo comparativo 1

| Ejemplo                       |                         | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | EC1   |
|-------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Composición</b>            |                         |       |       |       |       |       |       |
| PA tipo A                     | % en peso               | 50    | 40    | 35    | 30    | 40    | 40    |
| PA tipo B                     |                         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Fibras de vidrio tipo A       | % en peso               | 50    | 60    | 65    | 70    | 0     | 0     |
| Fibras de vidrio tipo B       | % en peso               | 0     | 0     | 0     | 0     | 60    | 0     |
| Fibras de vidrio tipo C       | % en peso               | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 60    |
| <b>Propiedades</b>            |                         |       |       |       |       |       |       |
| MVR (340 °C/21,6 kg)          | cm <sup>3</sup> /10 min | 215   | 205   | 165   | 135   | 170   | 160   |
| Contenido de fibras de vidrio | % en peso               | 50,3  | 60,2  | 65,2  | 69,8  | 60,1  | 60,3  |
| HDT A (1,8 MPa)               | °C                      | > 280 | > 280 | > 280 | > 280 | > 280 | > 280 |
| HDT C (8 MPa)                 | °C                      | 222   | 253   | 260   | 267   | 222   | 212   |

|                                                                       |                                        |       |          |       |       |       |          |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------|----------|-------|-------|-------|----------|
| Módulo de elasticidad a la tracción                                   | MPa                                    | 17800 | 22100    | 25000 | 28000 | 21900 | 21800    |
| Módulo de elasticidad a la tracción longitudinal <sup>1)</sup>        | MPa                                    | 19600 | 23900    | 27300 | 29700 | 23900 | 24000    |
| Módulo de elasticidad a la tracción transversal <sup>1)</sup>         | MPa                                    | 13000 | 16200    | 16900 | 17900 | 13400 | 11700    |
| Relación módulo de elasticidad a la tracción transversal/longitudinal |                                        | 0,60  | 0,68     | 0,62  | 0,60  | 0,56  | 0,49     |
| Resistencia a la rotura                                               | MPa                                    | 242   | 268      | 273   | 289   | 245   | 230      |
| Resistencia a la rotura longitudinal <sup>1)</sup>                    | MPa                                    | 211   | 241      | 251   | 247   | 230   | 224      |
| Resistencia a la rotura transversal <sup>1)</sup>                     | MPa                                    | 95    | 99       | 107   | 106   | 80    | 66       |
| Relación resistencia a la rotura transversal/longitudinal             |                                        | 0,45  | 0,41     | 0,43  | 0,43  | 0,34  | 0,29     |
| Alargamiento a la rotura                                              | %                                      | 1,6   | 1,4      | 1,3   | 1,0   | 1,3   | 1,2      |
| Resistencia al impacto Charpy, 23 °C                                  | kJ/m <sup>2</sup>                      | 75    | 71       | 74    | 73    | 65    | 63       |
| Resistencia al impacto con probeta entallada Charpy, 23 °C            | kJ/m <sup>2</sup><br>kJ/m <sup>2</sup> | 20    | 22       | 24    | 25    | 16    | 12       |
| Encogimiento transversal                                              | %                                      | 0,19  | 0,16     | 0,15  | 0,20  | 0,28  | 0,39     |
| Encogimiento longitudinal                                             | %                                      | 0,5   | 0,45     | 0,42  | 0,42  | 0,60  | 0,81     |
| Longitud de flujo (340 °C/130 °C)                                     | mm                                     | 160   | 150      | 145   | 135   | 145   | 140      |
| Presión de rotura                                                     | bar (MPa)                              | n.d.  | 300 (30) | n.d.  | n.d.  | n.d.  | 250 (25) |
| <sup>1)</sup> Ensayo de tracción realizado en probeta de ensayo Biax  |                                        |       |          |       |       |       |          |

A diferencia de la masa de moldeo con fibras de vidrio redondas (EC1), la masa de moldeo (B<sub>2</sub>) según la invención basada en PA6T/6I muestra una elevada rigidez transversal del 39 % y una elevada resistencia transversal del 50 %. A diferencia de la masa de moldeo con fibras de vidrio redondas (EC2), la masa de moldeo (B7) según la invención basada en PA6T/66 muestra una elevada rigidez transversal del 34 % y una elevada resistencia transversal del 51 %. Las masas de moldeo según la invención basadas en PA6T/6I (B<sub>2</sub>) y PA6T/66 (B7) superan del 25 al 35 % la rigidez transversal o la resistencia transversal de la de las masas de moldeo preparadas con las fibras de vidrio con forma de capullo de los ensayos 5 y 10. La estabilidad dimensional al calor (HDT C) de las masas de moldeo reforzadas con el 60 % en peso de fibras de vidrio planas con una relación de aspecto de 4,0 (Ejemplo 2) se encuentra 30 °C por encima de aquellas con la masa de moldeo convencional (EC1). Por tanto, las masas de moldeo reforzadas con fibras de vidrio redondas no alcanzan el nivel de rendimiento de las masas de moldeo según la invención.

**Tabla 2: Ejemplos 6 a 10 y Ejemplo comparativo 2**

| Ejemplo                 |           | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | EC2 |
|-------------------------|-----------|----|----|----|----|----|-----|
| <b>Composición</b>      |           |    |    |    |    |    |     |
| PA tipo A               | % en peso | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   |
| PA tipo B               |           | 50 | 40 | 35 | 30 | 40 | 40  |
| Fibras de vidrio tipo A | % en peso | 50 | 60 | 65 | 70 | 0  | 0   |
| Fibras de vidrio tipo B | % en peso | 0  | 0  | 0  | 0  | 60 | 0   |
| Fibras de vidrio tipo C | % en peso | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 60  |

| <b>Propiedades</b>                                                    |                                        |       |          |       |       |       |          |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------|----------|-------|-------|-------|----------|
| MVR (330 °C/21,6 kg)                                                  | cm <sup>3</sup> /10 min                | 105   | 90       | 70    | 45    | 80    | 75       |
| Contenido de fibra de vidrio                                          | % en peso                              | 50,0  | 59,7     | 65,1  | 69,5  | 60,3  | 60,1     |
| Módulo de elasticidad a la tracción                                   | MPa                                    | 18400 | 23300    | 25600 | 28000 | 22800 | 22600    |
| Módulo de elasticidad a la tracción longitudinal <sup>1)</sup>        | MPa                                    | 17700 | 22400    | 23800 | 27200 | 21900 | 21600    |
| Módulo de elasticidad a la tracción transversal <sup>1)</sup>         | MPa                                    | 10600 | 13700    | 14900 | 15100 | 11500 | 10200    |
| Relación módulo de elasticidad a la tracción transversal/longitudinal |                                        | 0,60  | 0,61     | 0,63  | 0,56  | 0,53  | 0,47     |
| Resistencia a la rotura                                               | MPa                                    | 249   | 260      | 262   | 255   | 255   | 251      |
| Resistencia a la rotura longitudinal <sup>1)</sup>                    | MPa                                    | 200   | 215      | 207   | 210   | 195   | 181      |
| Resistencia a la rotura transversal <sup>1)</sup>                     | MPa                                    | 97    | 100      | 96    | 89    | 80    | 66       |
| <b>Propiedades</b>                                                    |                                        |       |          |       |       |       |          |
| Relación resistencia a la rotura transversal/longitudinal             |                                        | 0,49  | 0,47     | 0,46  | 0,42  | 0,41  | 0,33     |
| Alargamiento a la rotura                                              | %                                      | 1,9   | 1,6      | 1,4   | 1,2   | 1,5   | 1,8      |
| Resistencia al impacto Charpy, 23 °C                                  | kJ/m <sup>2</sup>                      | 75    | 76       | 79    | 70    | 70    | 66       |
| Resistencia al impacto con probeta entallada Charpy, 23 °C            | kJ/m <sup>2</sup><br>kJ/m <sup>2</sup> | 20    | 23       | 24    | 25    | 15    | 11       |
| Encogimiento transversal                                              | %                                      | 0,20  | 0,20     | 0,21  | 0,38  | 0,40  | 0,50     |
| Encogimiento longitudinal                                             | %                                      | 0,63  | 0,59     | 0,55  | 0,51  | 0,65  | 0,89     |
| Longitud de flujo (330 °C/120 °C)                                     | mm                                     | 158   | 134      | 123   | 105   | 120   | 110      |
| Presión de rotura                                                     | bar (MPa)                              | n.d.  | 430 (43) | n.d.  | n.d.  | n.d.  | 380 (38) |
| <sup>1)</sup> Ensayo de tracción realizado en probeta de ensayo Biax  |                                        |       |          |       |       |       |          |

Para el ensayo de tracción se usaron probetas de ensayo especiales (BIAX, publicadas en Noss'Ovra Personalzeitschrift, diciembre de 2006, n° 12, 29° año, EMS-CHEMIE AG) que permiten la medición de la rigidez y la resistencia en función de la dirección.

- 5 A partir de la comparación de las masas de moldeo reforzadas con 60 % en peso resulta que mediante la combinación de fibras de vidrio planas con la masa de moldeo de poliamida de baja viscosidad pudieron mejorarse la rigidez transversal más del 30 % y la resistencia transversal el 50 %.

Después de calcar la probeta de ensayo se determinó la distribución longitudinal de las fibras de vidrio, así como la longitud de fibra media. Los cuerpos moldeados según la invención contuvieron fibras de vidrio con una longitud de fibra claramente elevada.

- 10 En la preparación de las probetas de ensayo mediante moldeo por inyección llama la atención otra ventaja de las masas de moldeo según la invención, la presión de llenado claramente reducida en comparación con masas de moldeo habituales reforzadas con fibra de vidrio redonda. La combinación de poliamidas de baja viscosidad y fibras de vidrio planas hace posible la fabricación de piezas moldeadas por inyección con una presión de llenado del 20 - 30 % más baja.

**Tabla 3: Ejemplo 11 y Ejemplo comparativo 3**

| <b>Ejemplo</b>                                                           |            | <b>11</b> | <b>EC3</b> |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|------------|
| <b>Composición</b>                                                       |            |           |            |
| PA tipo A-VK                                                             | % en peso  | 4,0       | 4,0        |
| PA tipo B                                                                | % en peso  | 31,1      | 31,1       |
| Exolit® OP 1230                                                          | % en peso  | 12,0      | 12,0       |
| Melapur® 200/70                                                          | % en peso  | 0,5       | 0,5        |
| Alugel 34-TH (triestearato de aluminio)                                  | % en peso  | 0,5       | 0,5        |
| Estabilización/pigmento                                                  | % en peso  | 1,9       | 1,9        |
| Fibras de vidrio tipo A                                                  | % en peso  | 50        | 0          |
| Fibras de vidrio tipo C                                                  | % en peso  | 0         | 50         |
| <b>Propiedades</b>                                                       |            |           |            |
| MVR (330 °C/21,6kg)                                                      | cm³/10 min | 75        | 55         |
| Contenido de fibra de vidrio                                             | % en peso  | 50,0      | 50,1       |
| Módulo de elasticidad a la tracción                                      | MPa        | 17.900    | 17.000     |
| Resistencia a la rotura                                                  | MPa        | 143       | 138        |
| Alargamiento a la rotura                                                 | %          | 1,2       | 1,1        |
| Longitud de flujo (330 °C/120 °C)                                        | mm         | 460       | 315        |
| Clasificación de inflamabilidad UL-94<br>(Espesor de la probeta: 0,8 mm) |            | V0        | V0         |
| <sup>1)</sup> Ensayo de tracción realizado en probeta de ensayo Biax     |            |           |            |

5

Como muestra la comparación del Ejemplo 11 y el Ejemplo comparativo EC3, la masa de moldeo ignífuga reforzada con fibras de vidrio planas puede procesarse claramente mejor que la masa de moldeo reforzada con fibras de vidrio redondas con por lo demás la misma composición: en el caso del Ejemplo 11 según la invención resulta una longitud de flujo del 46 % mayor.

## REIVINDICACIONES

1.- Masas de moldeo de poliamida reforzadas con alta resistencia al impacto con probeta entallada que contienen poliamidas parcialmente aromáticas y fibras de vidrio planas como un medio de refuerzo, caracterizadas por

- 5 - una matriz de poliamida que contiene los siguientes componentes:
- (A) 20 al 60 % en peso de al menos una poliamida de alto punto de fusión con un punto de fusión DSC (ISO 11357) de por lo menos 270 °C y una viscosidad en disolución medida en m-cresol (0,5 % en peso, 20 °C) de  $\eta_{rel}$  inferior a 2,3 constituida por
- (A<sub>1</sub>) ácidos dicarboxílicos que contienen
- 10 50 - 100 % en moles de ácido tereftálico referido al contenido total de ácidos dicarboxílicos presentes,
- 0 - 50 % en moles de otro ácido dicarboxílico aromático con 8 a 20 átomos de carbono referido al contenido total de ácidos,
- 15 0 - 50 % en moles de un ácido dicarboxílico alifático con 6 a 36 átomos de carbono,
- 0 - 50 % en moles de un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 a 20 átomos de carbono,
- (A<sub>2</sub>) diaminas que contienen
- 20 50 - 100 % en moles de al menos una diamina seleccionada del grupo de 1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, MACM, PACM, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano y MXDA, referido al contenido total de diaminas presentes,
- 25 0 - 50 % en moles de otras diaminas con 4 a 36 átomos de carbono, y dado el caso
- (A<sub>3</sub>) ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas que contienen
- 0 - 100 % en moles de lactamas con 6 a 12 átomos de carbono,
- 0 - 100 % en moles de ácidos aminocarboxílicos con 6 a 12 átomos de carbono,
- 30 en la que los componentes (A<sub>1</sub>) y (A<sub>2</sub>) se usan de forma considerablemente equimolar y la concentración de (A<sub>3</sub>) no supera el 35 % en peso de la suma de (A<sub>1</sub>) a (A<sub>3</sub>), y
- (B<sub>1</sub>) 40 al 80 % en peso fibras de vidrio planas con forma alargada, en la que las fibras de vidrio presentan una superficie de la sección transversal no circular y una relación de dimensiones del eje principal de la sección transversal con respecto al eje secundario de la sección transversal de 2 a 6, especialmente de 3 a 6, de manera muy especialmente preferida de 3,5 a 5,0, o de una mezcla de fibras de vidrio con fibras de carbono,
- 35 (B<sub>2</sub>) 0 - 30 % en peso de cargas particuladas o en forma de capas,
- (B<sub>3</sub>) 0 - 30 % en peso de fibras de boro y/o basalto y/o p- o m-aramida,
- (B<sub>4</sub>) 0 - 30 % en peso fibras de vidrio con sección transversal redonda, y
- (C) 0 al 20 % en peso de aditivos y coadyuvantes,
- 40 - en las que los porcentajes en peso de los componentes (A) a (C) dan juntos el 100 %.
- 2.- Masa de moldeo de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada porque las otras diaminas se seleccionan del grupo constituido por diaminas alifáticas, especialmente por diaminas alifáticas con 6 a 18 átomos de carbono, diaminas cicloalifáticas con 6 a 20 átomos de carbono, MXDA, PXDA y mezclas de las mismas.
- 45 3.- Masas de moldeo de poliamida según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque en las masas de moldeo de poliamida no están contenidas fibras de vidrio con una forma alargada u ovalada o forma

curvada con al menos una sección estriccionada.

4.- Masas de moldeo de poliamida según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque se usan fibras de vidrio planas con sección transversal rectangular o casi rectangular.

5 5.- Masas de moldeo de poliamida según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por una estabilidad dimensional al calor HDTA (1,8 MPa) de por lo menos 260 °C cuando presentan un grado de refuerzo de al menos el 50 % en peso.

6.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque las fibras de vidrio planas están presentes en forma de vidrio corto (vidrio cortado) con una longitud de 2 a 50 mm.

10 7.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque las fibras de vidrio planas están presentes en forma de vidrio largo (mechas).

8.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque las fibras de vidrio planas están contenidas en concentraciones de entre el 48 y el 75 % en peso en las masas de moldeo.

15 9.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque las fibras de vidrio planas usadas como vidrio corto o como vidrio largo presentan un diámetro del eje principal de la sección transversal de 6 a 40  $\mu\text{m}$  y un diámetro del eje secundario de la sección transversal de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , encontrándose la relación de los ejes de la sección transversal perpendiculares entre sí en el intervalo de 3 a 6, preferiblemente entre 3,5 y 5,0.

20 10.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 5 y 7 a 9, caracterizadas porque las fibras de vidrio planas se seleccionan del grupo de fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de vidrio M, fibras de vidrio S o fibras de vidrio R o mezclas de las mismas, prefiriéndose las fibras de vidrio E y S, y estando provistas con especial preferencia las fibras de un recubrimiento de amino o epoxisilano.

25 11.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque la poliamida parcialmente aromática de alto punto de fusión (A) presenta una viscosidad en disolución medida en m-cresol (0,5 % en peso, 20 °C) de  $\eta_{\text{rel}}$  inferior a 1,9, preferiblemente  $\eta_{\text{rel}}$  inferior a 1,8.

30 12.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 11, caracterizadas porque las fibras de vidrio planas están presentes mezcladas con fibras de carbono y concretamente en una relación de mezcla de una relación en peso de fibras de vidrio/fibras de carbono de 70/30 a 97/3.

35 13.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 12, caracterizadas porque la al menos una poliamida parcialmente aromática de alto punto de fusión se selecciona del grupo constituido por PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/610, PA 6T/612, PA 6T/12, PA 6T/11, PA 6T/6, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 6T/106, PA 6T/1010, PA 6T/66/106, PA 6T/MACM10, PA 6T/MACM12, PA 6T/MACM18, PA 6T/MACMI, PA 6T/MACMT/6I, PA 6T/PACM6, PA 6T/PACM10, PA 6T/PACM12, PA 6T/PACM18, PA 6T/PACMI, PACMT/6I, PA MPT/MPI, PA MPT/MP6, PA 6T/MPI, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/6I/66, PA 6T/6I/6, PA 6T/6I/12, PA 6T/66/6, PA 6T/66/12, PA 6T/6I/MACMI, PA 6T/66/PACM6, o sus mezclas, combinaciones o aleaciones.

40 14.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque la poliamida parcialmente aromática es una poliamida semicristalina preparada a partir de al menos el 50 % en moles de ácido tereftálico y hexametildiamina.

45 15.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque la poliamida parcialmente aromática es una poliamida semicristalina 6T/6I que contiene del 50 al 80 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y del 20 al 50 % en moles de unidades de hexametenisofthalamida.

50 16.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque la poliamida parcialmente aromática es una poliamida semicristalina 6T/66 que contiene del 50 al 80 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida y del 20 al 50 % en moles de unidades de hexametenadipamida (66).

17.- Masas de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque la poliamida parcialmente aromática es una poliamida ternaria semicristalina 6T/6I/66 que contiene del 50 al 70 % en moles de unidades de hexametilentereftalamida, del 5 al 45 % en moles de unidades de

hexametenisofaltamida y del 5 al 45 % en moles de unidades de hexametenadipamida (66).

- 5 18.- Masas de moldeo de poliamida segun una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque la poliamida parcialmente aromatica es una PA semicristalina 6T/6I/X que contiene al menos el 50 % en moles de unidades de hexametenitereftalamida y del 0 al 40 % en moles de unidades de hexametenisofaltamida y del 10 al 50 % en moles de unidades alifaticas de formula  $NH-(CH_2)_{n-1}-CO-$  siendo n igual a 6, 11 o 12.
- 10 19.- Masas de moldeo de poliamida segun una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque la poliamida parcialmente aromatica es una poliamida semicristalina 6T/6I o una poliamida 6T/66 que contiene al menos el 52 % en moles de unidades de hexametenitereftalamida.
- 15 20.- Masas de moldeo de poliamida segun una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque la poliamida parcialmente aromatica contiene hasta el 26 % en moles de unidades alifaticas que pueden prepararse mediante condensacion de acidos grasos dimerizados con hasta 44 atomos de carbono y hexametenilendiamina.
- 20 21.- Masas de moldeo de poliamida segun una de las reivindicaciones precedentes 1 a 20, caracterizadas porque las masas de moldeo presentan resistencias al impacto con probeta entallada de al menos  $23 \text{ kJ/m}^2$  (medidas segun Charpy a  $23^\circ\text{C}$  segun ISO 179/2-1 eA) con una proporcion de fibra de vidrio  $\geq 60\%$  en peso o una resistencia al impacto con probeta entallada superior a  $20 \text{ kJ/m}^2$  (medida segun Charpy a  $23^\circ\text{C}$  segun ISO 179/2-1 eA) con una proporcion de fibra de vidrio del 50 al 60 % en peso.
- 25 22.- Masas de moldeo de poliamida segun una de las reivindicaciones precedentes 1 a 21, caracterizadas por una alta longitud de flujo, especialmente en piezas moldeadas por inyeccion de paredes delgadas fabricadas a partir de las masas de moldeo de  $> 120 \text{ mm}$  a grados de refuerzo con componente (B) en el intervalo del 40 % en peso al 65 % en peso.
- 30 23.- Masas de moldeo de poliamida segun una de las reivindicaciones precedentes 1 a 22, caracterizadas porque como otros aditivos y coadyuvantes (C) habituales en las masas de moldeo estan contenidos aquellos del grupo de los estabilizadores inorganicos, estabilizadores organicos, lubricantes, colorantes, pigmentos metalicos, filtros metalicos, particulas recubiertas de metal, agentes ignifugos halogenados, agentes ignifugos libres de halogenos, modificadores de la resistencia al impacto, otros polimeros como, por ejemplo, poli(oxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), antiestaticos, aditivos de la conductividad, especialmente negro de humo y/o nanotubos de carbono, agentes de desmoldeo, blanqueantes opticos, silicatos en capas naturales, silicatos en capas sinteticos o mezclas de los aditivos previamente mencionados.
- 35 24.- Masas de moldeo de poliamida segun la reivindicacion 23, caracterizadas porque en las masas de moldeo de poliamida reforzadas estan contenidas como agentes ignifugos del 5 al 20 % en peso de un compuesto de fosfinato, especialmente del 8 al 17,8 % en peso de un compuesto de fosfinato, y del 0,2 al 10 % en peso de una sal de polifosfato de un compuesto de 1,3,5-triazina.
- 40 25.- Cuerpo moldeado, especialmente pieza moldeada por inyeccion, que puede obtenerse a partir de las masas de moldeo de poliamida segun una o varias de las reivindicaciones 1 a 24.
- 45 26.- Cuerpo moldeado segun la reivindicacion 25, caracterizado porque es una carcasa de telefono movil o una parte de la carcasa del telefono movil.
- 50 27.- Procedimiento para la preparacion de las masas de moldeo de poliamida segun una de las reivindicaciones 1 a 24 en unidades de incorporacion mediante mezclado habituales a temperaturas de los cilindros ajustadas de  $280^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , en el que inicialmente se funde la proporcion polimerica y luego se cargan las fibras de vidrio planas cortadas o la mezcla de fibras de vidrio y fibras de carbono y/o las otras cargas.
- 28.- Procedimiento para la preparacion de cuerpos moldeados a partir de las masas de moldeo de poliamida segun una de las reivindicaciones 1 a 24 mediante moldeo por inyeccion, extrusion, pultrusion, soplado por inyeccion u otras tecnicas de moldeo, prefiriendose especialmente el moldeo por inyeccion.
- 29.- Uso de las masas de moldeo segun una de las reivindicaciones 1 a 24 para la preparacion de cuerpos moldeados.
- 30.- Uso segun la reivindicacion 29, caracterizado porque la masa de moldeo presenta una resistencia al impacto con probeta entallada de mas de  $20 \text{ kJ/m}^2$  (medida segun Charpy a  $23^\circ\text{C}$ , segun ISO 179/2-1 eA) y el cuerpo moldeado es especialmente una pieza moldeada por inyeccion.