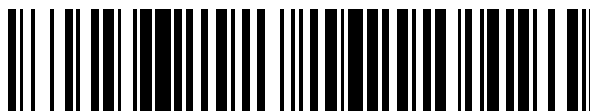


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 146**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011 E 11194962 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2468810**

54 Título: **Composiciones de poliamida resistentes a la llama cargadas con vidrio molido**

30 Prioridad:

**23.12.2010 EP 10196724**

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

**10.07.2014**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Kennedyplatz 1  
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**ENDTNER, JOCHEN;  
SCHÄFER, MARCUS;  
BIENMÜLLER, MATTHIAS;  
BREDEMANN, THORSTEN y  
VAN MULLEKOM, ROBERT HUBERTUS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 475 146 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones de poliamida resistentes a la llama cargadas con vidrio molido

- 5 La presente invención se refiere a composiciones ignífugas a base de una poliamida termoplástica que contiene vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con una especial distribución de tamaño de partícula, geometría y dado el caso acabado así como la producción y el uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la producción de productos, preferentemente fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo.
- 10 Para la modificación del comportamiento de tratamiento, de procesamiento y de uso, los plásticos están dotados en su mayor parte de materiales auxiliares así como de materiales de relleno y sustancias de refuerzo. Estos últimos mejoran propiedades tales como la rigidez, resistencia, resistencia al calor, estabilidad dimensional y reducen la dilatación térmica.
- 15 Para las composiciones en la técnica son de particular importancia materiales de relleno y materiales de refuerzo a partir de minerales o vidrio, en particular vidrio de borosilicato o vidrio de silicato, que se utiliza en forma de fibras de vidrio, esferas de vidrio huecas o cargadas, copos de vidrio o también en forma de vidrio hinchado o espumado.
- 20 Por el documento DE 103 29 583 A1 y el documento DE 103 34 875 A1 se conocen materiales para piezas moldeadas que, entre otros, como material termoplástico contienen poliamida y como material de relleno contienen harina de vidrio.
- 25 El documento DE 10 2004 005 642 A1, el documento DE 10 2004 017 350 A1 y el documento DE 10 2004 038 162 A1 tratan de todas las envolturas de alimentos de constituyentes termoplásticos, entre otros, a base de (co)-poliamida(s) con, entre otros, harina de vidrio como sustancia particulada inorgánica que puede añadirse de manera ventajosa en particular en la capa exterior de la envoltura, siendo el tamaño de partícula medio de las partículas inorgánicas  $d_{50}$  superior a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 15 a 100  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 20 a 75  $\mu\text{m}$ .
- 30 Asimismo, el documento DE 10 2009 022 893 A1 da a conocer formulaciones de polvo con partículas adsorbentes a base de poliésteres o poliamidas a las que puede añadirse asimismo como material de relleno harina de vidrio.
- 35 El documento WO 2006/135840 A1 da a conocer componentes térmicamente conductores a base de poliamidas parcialmente aromáticas, a las que para la mejora de la estabilidad dimensional y del estiraje pueden añadirse también materiales de relleno isotropos tales como talco o copos de vidrio.
- 40 Una desventaja conocida de forma general en el uso de materiales de relleno y materiales de refuerzo en materiales termoplásticos inflamables tales como por ejemplo poliamidas se encuentra sin embargo en la interferencia negativa del comportamiento de combustión, en particular del comportamiento de autoextinción, de modo que para alcanzar una clasificación de inflamabilidad determinada de acuerdo con UL94 o en el ensayo de filamento incandescente de acuerdo con IEC60695-2-12 (GWFI) es necesario por regla general un gasto elevado en el caso del uso de agentes ignífugos.
- 45 De este modo, en el documento WO 03/087226 A1 y el documento US 2005/131105 se describen composiciones, entre otros, a base de polieterimididas, a las que, para la optimización de la mecánica y de la estabilidad dimensional se añaden mezclas de materiales de refuerzo en forma de fibra y materiales de relleno inorgánicos no en forma de fibra tales como por ejemplo harina de vidrio y/o copos de vidrio con un diámetro inferior a 1000  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto superior a 5, que obtener a este respecto sin embargo ventajas en la resistencia a la llama.
- 50 En el documento EP 1 452 567 A1 se describen composiciones de resina protegidas frente a la llama con un paquete ignífugo y materiales de relleno inorgánicos a base de fibras de vidrio y/o copos de vidrio. Un efecto ignífugo insuficiente (por ejemplo, UL94 V0) es posible en este caso sin embargo sólo con un paquete ignífugo costoso, que además de compuestos cíclicos que contienen nitrógeno requiere también PPO y/o PPS y éster de ácido fosfórico así como un material de relleno inorgánico, que para la mejora del comportamiento de antigoteo debe dotarse de un
- 55 acabado especial de resina novolaca-resina epoxídica.
- 60 El documento WO 01/81470 A1 se refiere a composiciones de poliéster protegidas frente a la llama, utilizándose, entre otros, "microesferas" de vidrio. El documento EP 0 174 826 A2 describe composiciones de poli(tereftalato de butileno) no inflamables con fibras de vidrio como material de refuerzo. El documento FR 2736919 A1 da a conocer, entre otros, poliésteres ignífugos con fibras de vidrio.
- 65 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención, proporcionar un material de relleno y de refuerzo para poliamidas termoplásticas, en el que el comportamiento de autoextinción se vea afectado menos negativamente con acabado ignífugo comparable, que en el caso de materiales de relleno y materiales de refuerzo a base de vidrio o de mineral habituales.

- 5 Se descubrió ahora sorprendentemente, que las composiciones a base de poliamidas en el caso del uso de vidrio molido, no en forma de fibra y no espumado, en la forma descrita más en detalle en lo sucesivo, a pesar de un acabado ignífugo comparable, se ven afectadas menos negativamente en su comportamiento de inflamación de lo que sería el caso de materiales de relleno y materiales de refuerzo a base de vidrio o a base de mineral habituales, o que con el vidrio descrito más en detalle en lo sucesivo puede realizarse un comportamiento de inflamación comprable ya con un acabado ignífugo menos intenso o concentrado menos intensamente de lo que sería el caso de materiales de relleno y materiales de refuerzo a base de vidrio o a base de mineral habituales.
- 10 Son objeto de la invención por lo tanto composiciones, que contienen
- 15 A) del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 80 % en peso de una poliamida termoplástica,
- B) del 0,01 al 40 % en peso de cianurato de melamina
- 20 C) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 40 % en peso de un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un  $d_{90}$  de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 20 a 150  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 35 a 80  $\mu\text{m}$ .
- 25 Para la aclaración ha de señalarse que en el contexto de la presente invención están comprendidos todos los parámetros y definiciones expuestos a continuación de manera general o mencionados intervalos preferidos en cualquier combinación.
- En una forma de realización especialmente preferida el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado está acabado con
- 30 C') por lo menos un aminoalquiltrialcoxisilano, preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso con respecto a la cantidad del vidrio molido no en forma de fibra y no espumado.
- 35 En una forma de realización especialmente preferida, alternativa, las composiciones de manera adicional a los componentes A), B), C) o A), B) C) y C') contienen además D) del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 20 % en peso de por lo menos un agente ignífugo que contiene halógeno o de un agente ignífugo libre de halógeno adicional diferente con respecto al cianurato de melamina.
- 40 En una forma de realización especialmente preferida adicional las composiciones contienen de manera adicional a los componentes A) a D) o en lugar de D) además E) del 0,01 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 25 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2 al 20 % en peso de por lo menos de un modificador elastómero.
- 45 En una forma de realización especialmente preferida adicional las composiciones pueden contener de manera adicional a los componentes A) a E) o en lugar de D) y/o E) además F) del 0,01 al 5 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,05 al 3 % en peso, en particular preferentemente del 0,1 al 2 % en peso de por lo menos un agente de deslizamiento y/o agente de desmoldeo.
- 50 En una forma de realización especialmente preferida adicional las composiciones pueden contener de manera adicional a los componentes A) a F) o en lugar de D), E) y/o F) además el componente G) del 0,01 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2 al 15 % en peso, en particular de manera muy especialmente preferente del 2 al 6 % en peso de por lo menos un material de relleno distinto del componente C).
- 55 En una forma de realización especialmente preferida adicional las composiciones pueden contener de manera adicional a los componentes A) a G) o en lugar de los componentes D), E), F) y/o G) además H) del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 al 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso en cada caso con respecto a la composición total por lo menos un aditivo adicional.
- 60 En una forma de realización especialmente preferida la suma de los porcentajes de los componentes se completa en cada caso hasta el 100 % en peso. Es también posible que la composición se componga sólo a partir de A), B), C) o preferentemente a partir de A), B), C) y C').
- 65 Como componente A) las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos una poliamida termoplástica.  
Por poliamidas termoplásticas se entienden siguiendo el ejemplo de Hans Domininghaus en "Die Kunststoffe und

ihre Eigenschaften", 5ª edición (1998), pág. 14, poliamidas cuyas cadenas moleculares no presentan ninguna ramificación lateral o presentan ramificaciones laterales de longitud mayor o menor y diferentes en número, que se ablandan con el calor y que pueden conformarse de forma prácticamente aleatoria.

5 Las poliamidas preferidas de acuerdo con la invención pueden producirse de acuerdo con distintos procedimientos y se sintetizan a partir de diferentes elementos de construcción y en el caso de aplicación especial se dotan solos o en combinación con agentes auxiliares de procesamiento, estabilizadores o también componentes de aleación poliméricos, preferentemente elastómeros, para dar materiales con combinaciones de propiedades ajustada de forma especial. Son adecuadas asimismo combinaciones con porcentajes de otros polímeros, preferentemente de polietileno, polipropileno, ABS, pudiendo utilizarse dado el caso uno o varios compatibilizadores. Las propiedades de las poliamidas pueden mejorarse mediante la adición de elastómeros, por ejemplo con respecto a la resistencia al impacto, en particular cuando son poliamidas reforzadas. La pluralidad de las posibilidades de combinación permite un número muy grande de productos con diferentes propiedades.

15 Para la producción de poliamidas se han conocido una pluralidad de modos de procedimiento, en los que en función del producto final deseado se utilizan diferentes elementos de construcción de monómero, diferentes reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular pretendido o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores proyectados para más tarde.

20 Los procedimientos relevantes desde el punto de vista técnico para la producción de poliamidas discurren en la mayoría de los casos a través de la policondensación en la masa fundida. En este contexto, también la polimerización hidrolítica de lactamas se entiende como policondensación.

25 Preferentemente poliamidas que van a utilizarse como componente A) son poliamidas parcialmente cristalinas, que pueden producirse a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con por lo menos 5 miembros de anillo o aminoácidos correspondientes.

30 Como eductos se tienen en cuenta ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, preferentemente ácido adípico, ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, preferentemente tetrametilendiamina, hexametildiamina, 1,9-nonandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, los diaminodiclohexilpropanos, diaminodiclohexilmetanos isoméricos, bisaminometilciclohexano, fenilendiaminas, xililendiaminas, ácidos aminocarboxílicos, preferentemente ácido aminocaproico o las lactamas correspondientes. Están incluidas las copoliamidas a partir de varios de los monómeros mencionados.

35 De manera especialmente preferente se utilizan caprolactamas, de manera muy especialmente preferente se utiliza  $\epsilon$ -caprolactama.

40 Son especialmente adecuados asimismo los compuestos que son principalmente a base de PA6, PA66 y otras poliamidas o copoliamidas alifáticas o/y aromáticas, en los que a un grupo poliamida en la cadena de polímero le corresponden de 3 a 11 grupos metileno.

45 Se prefieren manera muy especialmente poliamidas alifáticas, en particular se prefieren muy especialmente PA6 y PA66.

En una forma de realización preferida, las composiciones de acuerdo con la invención además de la poliamida termoplástica que va a utilizarse de acuerdo con la invención contienen por lo menos un polímero termoplástico adicional, de manera especialmente preferente por lo menos otra poliamida.

50 A los polímeros que van a utilizarse además de la poliamida termoplástica en una forma de realización preferida de manera adicional pueden añadirse aditivos habituales, en particular agentes de desmoldeo, estabilizadores y/o agentes auxiliares de flujo en la masa fundida o aplicarse sobre la superficie. Los materiales de partida para las poliamidas termoplásticas del componente A) pueden deducirse de manera sintética por ejemplo a partir de materias primas petroquímicas y/o a través de procesos químicos o procesos bioquímicos a partir de materias primas renovables.

60 Como componente B) las composiciones de acuerdo con la invención contienen del 0,01 al 40 % en peso de cianurato de melamina. Por cianurato de melamina se entiende el producto de reacción a partir de preferentemente cantidades equimolares de melamina y ácido cianúrico o ácido isocianúrico. A esto pertenecen, entre otros, todas las cualidades de producto habituales en el comercio y comercialmente disponibles. Ejemplos de ello son, entre otros, a. Melapur® MC 25 y Melapur® MC50 (de la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania). El cianurato de melamina que va a utilizarse de acuerdo con la invención se compone preferentemente de partículas con diámetros de partícula medios de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,1  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente de 0,1  $\mu\text{m}$  a 7  $\mu\text{m}$  y puede estar tratado en superficie o recubierto o acabado con agentes conocidos. A esto pertenecen preferentemente compuestos orgánicos, que pueden aplicarse en forma monomérica, oligomérica y/o polimérica sobre el cianurato de melamina. En particular preferentemente pueden usarse sistemas

de recubrimiento, que se basan en compuestos que contienen silicio, en particular silanos organofuncionales u organosilanos. Asimismo son posibles los recubrimientos con componentes inorgánicos.

5 Como componente C) las composiciones contienen vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con una distribución de tamaño de partícula, que presenta un d90 de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 20 a 150  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 35 a 80  $\mu\text{m}$ . En este caso se utiliza preferentemente un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado de este tipo que además presente un d10 de 0,6 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,8 a 6  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 1,0 a 5  $\mu\text{m}$ . A este respecto es muy especialmente preferente un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado de manera de este tipo, que presenta asimismo un d50 de 3 a 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 7 a 30  $\mu\text{m}$ .

15 Con respecto a los valores de d10, d50 y d90, a su determinación y a su significado se remite a Chemie Ingenieur Technik (72) pág. 273-276, 3/2000, Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim, 2000, según el cual el valor de d10 es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 10 % de la cantidad de partículas, el valor de d50 es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 50 % de la cantidad de partículas (valor de la mediana) y el valor de d90 es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 90 % de la cantidad de partículas.

20 Preferentemente un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado de este tipo presenta un tamaño de partícula medio de 3 a 60  $\mu\text{m}$ , en particular preferentemente de 15 a 30  $\mu\text{m}$ .

25 Los datos de la distribución de tamaño de partícula o de los tamaños de partícula se refieren en este caso a los denominados tamaños de partícula basados en la superficie, en cada caso antes de la incorporación en la masa de moldeo termoplástica. En este caso se establece una relación entre el diámetro de las partículas de las partículas de vidrio respectivas con las superficies de partículas esféricas imaginarias (esferas). Esto se produce con analizador de tamaños de partícula que trabaja de acuerdo con el principio del oscurecimiento láser de la empresa Ankersmid (Eye Tech® con el software EyeTech® contenido en el mismo y célula de medición ACM-104, Ankersmid Lab, Oosterhout, Países Bajos).

30 Preferentemente, el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado es de forma particulada, no cilíndrica y tiene una relación de longitud con respecto a grosor inferior a 5, preferentemente inferior a 3, de manera especialmente preferente inferior a 2.

35 Para la delimitación de la presente invención por vidrio espumado, con frecuencia también denominado vidrio hinchado, se entiende vidrio en el que están incluidas burbujas de gas por ejemplo de aire o de dióxido de carbono. Esta inclusión de gas lleva sin embargo, a diferencia del vidrio no espumado que va a usarse de acuerdo con la invención, a una disminución de la densidad. Es decir, el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención experimenta disminución de densidad alguna debido a posibles inclusiones de gas.

40 Para la delimitación de la presente invención por vidrio en forma de fibra se entiende una geometría de vidrio con sección transversal cilíndrica u ovalada, que presenta una relación de longitud con respecto al diámetro (relación L/D) superior a 5. El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse como componente B) está por lo tanto además caracterizado por que es no presenta la geometría de vidrio típica para el vidrio en forma de fibra con sección transversal cilíndrica u ovalada con una relación de longitud con respecto al diámetro (relación L/D) superior a 5.

45 El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención se obtiene preferentemente mediante molienda de vidrio con un molino, preferentemente un molino de bolas y de manera especialmente preferente con una clasificación o un tamizado posterior. Como material de partida se tienen en cuenta todas las formas geométricas de vidrio solidificado.

50 Los materiales de partida preferidos para molienda para dar vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a utilizarse de acuerdo con la invención son también desechos de vidrio, tal como se producen en particular durante la producción de productos de vidrio como producto secundario indeseado y/o como producto principal no orientado a las especificaciones (denominado *Offspec-Ware*). A esto pertenecen en particular vidrio de desecho, vidrio de reciclado y vidrio roto tal como puede producirse en particular en el caso de la producción de vidrio para ventajas o botellas, así como en el caso de la producción de materiales de relleno y materiales de refuerzo que contienen vidrio en particular en forma de las denominadas tortas de masa fundida. El vidrio puede estar coloreado, siendo preferido el vidrio no coloreado como material de partida.

60 Como vidrio de partida para la molienda se tienen en cuenta en principio todos los tipos de vidrio, tal como se describe por ejemplo en la norma DIN 1259-1. Se prefieren vidrio sódico-cálcico, vidrio flotado, vidrio de cuarzo, cristal de plomo, vidrio de borosilicato y vidrio E, siendo especialmente preferido vidrio sódico-cálcico, vidrio de borosilicato y vidrio E y siendo muy especialmente vidrio E. Con respecto a los datos físicos y composición del vidrio

E se remite a <http://wiki.r-g.de/index.php?title=Glasfasern>. El vidrio E molido no en forma de fibra y no espumado que va a utilizarse en particular preferentemente de acuerdo con la invención se caracteriza por consiguiente por, por lo menos, una de las siguientes características mencionadas:

Propiedades del vidrio E	Unidad	Vidrio E
Densidad	g/cm <sup>3</sup> a 20 °C	2,6
Resistencia a la tracción	MPa	3400
Módulo de elasticidad en tensión	GPa	73
Alargamiento de rotura	%	3,5 - 4
Índice de contracción transversal		0,18
Resistencia eléctrica espec.	Ω/cm/20 °C	10 <sup>15</sup>
Coefficiente de dilatación térm.	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	5
Constante dieléctrica	10 <sup>6</sup> Hz	5,8 – 6,7

5

Composición química (Valor indicativo)	Unidad	Valor
SiO <sub>2</sub>	%	53 - 55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14 - 15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6 - 8
CaO	%	17 - 22
MgO	%	< 5
K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	%	< 1
Otros óxidos	%	aprox. 1

Asimismo para la producción del vidrio no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención se prefieren especialmente tipos de vidrio, en los que el contenido de K<sub>2</sub>O es inferior o igual al 2 % en peso con respecto a todos los componentes del vidrio. El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención puede adquirirse por ejemplo de la empresa VitroMinerals, Covington, GA, EE.UU. Como los denominados vidrios CS vidrios se ofrecen polvos en las especificaciones CS-325, CS-500 y CS-600, (véase también [www.glassfillers.com](http://www.glassfillers.com) o Chris DeArmitt, Additives Feature, Mineral Fillers, COMPOUNDING WORLD, febrero de 2011, páginas 28-38 o [www.compoundingworld.com](http://www.compoundingworld.com)). Como alternativa puede utilizarse también MF7900 de la empresa Lanxess Alemania GmbH, un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado a base de vidrio E que contiene aproximadamente un 0,1 % en peso de trietoxi(3-aminopropil)silano-acabado C') con un d90 de 54 μm, un d50 de 14 μm, un d10 von 2,4 μm y un tamaño de partícula medio de 21 μm, en cada caso con respecto a la superficie parcial.

De acuerdo con la invención preferentemente el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse está dotado de una modificación de superficie o acabado a base de aminoalquiltrialcoxisilano. En formas de realización alternativas o formas de realización preferidas, el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra puede estar dotado de una modificación de superficie adicional o acabado a base de silano o a base de siloxano, preferentemente con trialcoxisilanos funcionalizados con glicidilo, funcionalizados con carboxilo, funcionalizados con alquenilo, funcionalizados con acriloxialquilo y/o funcionalizados con metacriloxialquilo o hidrolizados acuosos de los mismos así como combinaciones de los mismos.

Se prefieren muy especialmente como C') modificaciones de superficie con aminoalquil-trialcoxisilanos, en particular aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano o hidrolizados acuosos de los mismos, siendo en particular de manera muy especialmente preferido aminopropiltriethoxisilano.

Los aminoalquil-trialcoxisilanos del componente C') se utilizan en cantidades del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso, preferentemente en cantidades del 0,05 % en peso al 1,0 % en peso y de manera especialmente preferente en cantidades del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso con respecto al vidrio molido no espumado y no en forma de fibra C) para el recubrimiento de superficie.

El vidrio de partida para la molienda puede estar tratado ya con una modificación de superficie o acabado. Asimismo, el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención puede tratarse después de la molienda con modificación de superficie o acabado.

El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención puede presentar, debido al procesamiento para dar la composición de acuerdo con la invención o para dar cuerpos moldeados a partir de la composición de acuerdo con la invención o en el cuerpo moldeado, un valor de d90 o valor de d50 o valor de d10 o un tamaño de partícula medio inferior que las partículas molidas utilizadas originalmente.

En una forma de realización preferida las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener como componente D) por lo menos un agente ignífugo que contiene halógeno o un agente ignífugo adicional, libre de halógeno, diferente del componente B) además del componente B). Como agente ignífugo se tienen en cuenta

agentes ignífugos que contienen fósforo que se seleccionan de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico mono- y oligomérico, fosfonataminas, fosfonatos, fosfinatos, de manera especialmente preferente dialquifosfinatos de metal, en particular tris[dialquifosfinatos] de aluminio y bis[dialquifosfinatos] de zinc, fosfitos, hipofosfitos, óxidos de fosfina y fosfazenos. En este sentido se prefieren dialquifosfinatos de metal, prefiriéndose muy especialmente tris[dialquifosfinato] de aluminio y bis[dialquifosfinato] de zinc.

Preferentemente se utilizan agentes ignífugos que contienen nitrógeno individualmente o en mezcla. Han de ponerse de relieve oxalato de melamina, fosfato de melamina prim., fosfato de melamina sec. y pirofosfato de melamina sec., productos de reacción de la melamina con ácidos fosfóricos condensados o productos de reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico o ácidos fosfóricos condensados, en particular polifosfato de melamina, así como los productos de reacción de melamina y poli(ácido fosfórico) con compuestos de aluminio, compuestos de magnesio y/o compuestos de zinc básicos, además cianurato de melamina así como neopentilglicol-ácido bórico-melamina. Asimismo son adecuadas sales de guanidina tales como carbonato de guanidina, cianurato de guanidina prim., fosfato de guanidina prim., sulfato de guanidina sec., sulfato de guanidina prim., pentaeritritol-ácido bórico-guanidina, neopentilglicol-ácido bórico-guanidina, fosfato de urea así como cianurato de urea. Además pueden usarse productos de condensación de la melamina, en particular melem, melam, melón o compuestos condensados superiores de este tipo y productos de reacción de los mismos con ácidos fosfóricos condensados. Asimismo son adecuados isocianurato de tris(hidroxietilo) o productos de reacción de los mismos con ácidos carboxílicos, benzoguanamina y aductos o sales de los mismos así como productos sustituidos en el nitrógeno de los mismos así como sales y aductos de los mismos. Como componentes que contienen nitrógeno adicionales se tienen en cuenta compuestos de alantoína, así como sales de los mismos con ácido fosfórico, ácido bórico o ácido pirofosfórico así como glicolurilos o sales de los mismos.

Pueden usarse también compuestos que contienen nitrógeno inorgánicos, preferentemente sales de amonio, en particular polifosfato de amonio.

Los agentes ignífugos especialmente preferidos son de manera adicional al componente B) cianurato de melamina el polifosfato de melamina.

Como agentes ignífugos que contienen halógeno pueden utilizarse compuestos de halógeno orgánicos habituales en el comercio con sinergistas individualmente o en mezcla. En este caso se mencionan en particular los siguientes compuestos bromados y clorados como preferidos: etilen-1,2-bistetra bromoftalimida, resina epoxidada de tetrabromobisfenol A, oligocarbonato de tetrabromobisfenol A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol A, pentabromopoliacrilato, poliestireno bromado, bis(pentabromofenil)-etano. Como sinergistas son adecuados por ejemplo compuestos de antimonio, en particular antimoniato de sodio, trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio.

También pueden utilizarse en este caso agentes ignífugos no mencionados de forma especial o sinergistas de agentes ignífugos. A esto pertenecen también compuestos de fósforo puramente inorgánicos, en particular fósforo rojo o borofosfato hidratado. Asimismo pueden utilizarse también sales de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos y aditivos ignífugos minerales tales como hidróxido de aluminio y/o hidróxido de magnesio, carbonato de Ca-Mg hidratados (por ejemplo del documento DE-A 4 236 122). Asimismo se tienen en cuenta sinergistas de agentes ignífugos del grupo de los compuestos de metal que contienen oxígeno, que contienen nitrógeno o que contienen azufre, preferentemente óxido de zinc, borato de zinc, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, sulfuro de zinc, óxido de molibdeno, dióxido de titanio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de calcio, nitruro de titanio, nitruro de boro, nitruro de magnesio, nitruro de zinc, fosfato de zinc, fosfato de calcio, borato de calcio, borato de magnesio o mezclas de los mismos.

Aditivos ignífugos adecuados preferidos son formadores de carbono, de manera especialmente preferente resinas de fenol-formaldehído, policarbonatos, poliimidadas, polisulfonas, polietersulfonas o polietercetonas así como agentes antigoteo, en particular polímeros de tetrafluoroetileno.

Los agentes ignífugos pueden añadirse en forma pura, así como a través de mezclas madre o materiales compactados.

Los modificadores elastómero que van a utilizarse en una forma de realización preferida de las composiciones de acuerdo con la invención como componente E) comprenden, entre otros, uno o varios polímeros de injerto de

E.1 del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 30 al 90 % en peso, por lo menos de un monómero de vinilo sobre

E.2 del 95 al 5 % en peso, preferentemente del 70 al 10 % en peso de uno o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea de  $< 10^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $< 0^{\circ}\text{C}$ , de manera especialmente preferente  $< -20^{\circ}\text{C}$ .

La base de injerto E.2 tiene en general un tamaño de partícula medio (valor de  $d_{50}$ ) de 0,05 a  $10\ \mu\text{m}$ ,

preferentemente de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ .

Los monómeros E.1 son preferentemente mezclas de

5 E.1.1 del 50 al 99 % en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo, en particular estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno, y/o éster alquílico (C1-C8) de ácido metacrílico, en particular, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y

10 E.1.2 del 1 al 50 % en peso de cianuros de vinilo, en particular nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o éster alquílico (C1-C8) del ácido (met)acrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados, en particular anhídridos e imidas de ácidos carboxílicos insaturados, en particular anhídrido de ácido maleico o N-fenil-maleinimida).

15 Los monómeros E.1.1 preferidos se seleccionan de por lo menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros E.1.2 preferidos se seleccionan de por lo menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico, metacrilato de glicidilo y metacrilato de metilo.

Los monómeros E.1.1 especialmente preferidos son estireno y E.1.2 acrilonitrilo.

20 Las bases de injerto E.2 adecuadas para los polímeros de injerto que van a utilizarse en los modificadores elastómeros son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EPDM, es decir, aquellos a base de etileno/propileno y dado el caso dieno, asimismo cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo. EPDM representa caucho de etileno-propileno-dieno.

25 Las bases de injerto E.2 preferidas son cauchos de dieno, en particular a base de butadieno, isopreno etc. o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o mezclas de los mismos con monómeros copolimerizables adicionales, en particular de acuerdo con E.1.1 y E.1.2, con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente E.2 se encuentre en  $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente en  $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de manera especialmente preferente en  $< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

30 Las bases de injerto E.2 especialmente preferidas son polímeros de ABS (ABS en emulsión, ABS en masa y ABS en suspensión) representando ABS acrilonitrilo-butadieno-estireno, tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A 2 035 390 (= documento US-A 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 242 (= documento GB-A 1 409 275) o en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), pág. 280 y siguientes. El porcentaje de gel de la base de injerto E.2 asciende preferentemente por lo menos al 30 % en peso, de manera especialmente preferente por lo menos al 40 % en peso (medido en tolueno).

40 Los modificadores elastómeros o polímeros de injerto se producen mediante polimerización por radicales, preferentemente mediante polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en disolución o polimerización en masa, en particular mediante polimerización en emulsión o polimerización en masa.

45 Los cauchos de injerto especialmente adecuados son también polímeros de ABS, que se producen mediante iniciación redox con un sistema de iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento US-A 4 937 285.

50 Dado que en la reacción de injerto, los monómeros de injerto de manera conocida no se injertan forzosamente por completo sobre la base de injerto, de acuerdo con la invención se entienden por polímeros de injerto también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se producen conjuntamente durante el procesamiento.

55 Asimismo, los cauchos de acrilato adecuados se basan en bases de injerto E.2 que preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta un 40 % en peso, con respecto a E.2 de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. Entre los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos figuran ésteres alquílicos C1-C8, preferentemente éster metílico, éster etílico, éster butílico, éster n-octilo y éster 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferentemente ésteres halogenoalquílicos C1-C8, tales como acrilato de cloroetilo, éster glicidílico así como mezclas de estos monómeros. A este respecto se prefieren especialmente polímeros de injerto con acrilato de butilo como núcleo y metacrilatos de metilo como envueltas, en particular Paraloid® EXL2300, de la empresa Dow Coming Corporation, Midland Michigan, EE.UU.

60 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros de reticulación son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y de alcoholes monohidroxilados insaturados con 3 a 12 átomos de C, o de polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, preferentemente dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, preferentemente cianurato de trivinilo y de trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, preferentemente di- y trivinilbencenos; pero también fosfatos de trialilo y ftalato de dialilo.



Los monómeros de reticulación preferidos son metacrilato de aliilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos, que presentan por lo menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

5 Los monómeros de reticulación especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacrilolhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros de reticulación asciende preferentemente a del 0,02 al 5, en particular del 0,05 al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto E.2.

10 En el caso de los monómeros de reticulación cíclicos con por lo menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a por debajo del 1 % en peso de la base de injerto E.2.

15 "Otros" monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables, preferidos, que junto a los ésteres de ácido acrílico pueden servir dado el caso para la producción de la base de injerto E.2, son acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil C1-C6 éteres, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferidos como base de injerto E.2 son polímeros en emulsión, que presentan un contenido de por lo menos el 60 % en peso.

20 Las bases de injerto preferentemente adecuadas adicionales de acuerdo con E.2 son cauchos de silicona con sitios activos de injerto, tal como se describe en el documento DE-A 3 704 657 (= documento US 4 859 740), documento DE-A 3 704 655 (= documento US 4 861 831), documento DE-A 3 631 540 (= documento US 4 806 593) y documento DE-A 3 631 539 (= documento US 4 812 515).

25 Además de los modificadores elastómeros, que se basan en polímeros de injerto, pueden utilizarse asimismo modificadores elastómeros no a base de polímeros de injerto, que presentan temperaturas de transición vítrea  $< 10$  °C, preferentemente  $< 0$  °C, de manera especialmente preferente  $< -20$  °C. Preferentemente a esto pertenecen elastómeros con una estructura de copolímero de bloque así como además elastómeros que pueden fundir de manera termoplástica, en particular cauchos de EPM, cauchos de EPDM y/o cauchos de SEBS (EPM = copolímero de etileno-propileno, EPDM = caucho de etileno-propileno-dieno y SEBS = copolímero de estireno-eteno-buteno-estireno).

30 Los agentes de deslizamiento y/o agentes de desmoldeo que van a utilizarse en una forma de realización preferida de las composiciones de acuerdo con la invención como componente F) son preferentemente ácidos grasos de cadena larga, en particular ácido esteárico o ácido behénico, sales de los mismos, en particular estearato de Ca o de Zn, así como derivados de éster o derivados de amida de los mismos, en particular etileno-bis-estearilamida, ceras de Montana así como ceras de polietileno o ceras de polipropileno de bajo peso molecular. Las ceras de Montana en el sentido de la presente invención son mezclas de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados, con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C. De acuerdo con la invención se utilizan de manera especialmente preferente agentes de deslizamiento y/o agentes de desmoldeo del grupo de los ésteres, o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C con alcoholes alifáticos saturados o aminas con 2 a 40 átomos de C así como sales de metal de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C, prefiriéndose muy especialmente etileno-bis-estearilamida, estearato de calcio y/o montanato de etilenglicol, en este caso en particular Licowax® E de la empresa Clariant, Muttenz, Basel y prefiriéndose en particular muy especialmente etileno-bis-estearilamida.

45 Como componente G) las composiciones pueden contener en una forma de realización preferida adicional por lo menos un material de relleno o material de refuerzo adicional, que es diferente del componente C).

50 A este respecto pueden utilizarse también mezclas de dos o varios materiales de relleno y/o materiales de refuerzo diferentes, preferentemente a base de talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, minerales de escala nanométrica, de manera especialmente preferente montmorillonita o nano-bohemita, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio y/o materiales de relleno y/o materiales de refuerza en forma de fibra a base de fibras de carbono y/o fibras de vidrio. Preferentemente se utilizan materiales de relleno minerales en forma de partícula a base de talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o fibras de vidrio. De manera especialmente preferente se utilizan materiales de relleno minerales en forma de partícula a base de talco, wollastonita, caolín y/o fibras de vidrio, prefiriéndose muy especialmente fibras de vidrio.

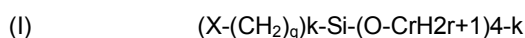
60 De manera especialmente preferente se utilizan asimismo también materiales de relleno minerales en forma de aguja. Por materiales de relleno minerales en forma de aguja se entiende de acuerdo con la invención un material de relleno mineral con carácter de forma de aguja intensamente marcado. Preferentemente se mencionan wollastonitas en forma de aguja. Preferentemente el mineral presenta una relación de longitud: diámetro de 2:1 a 35:1, de manera especialmente preferente de 3:1 a 19:1, en particular preferentemente de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula medio de los minerales en forma de aguja de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en inferior a 20  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en inferior a 15  $\mu\text{m}$ , en particular preferentemente en inferior a 10  $\mu\text{m}$ , determinado con un granulómetro CILAS GRANULOMETER.

65

El material de relleno y/o material de refuerzo distinto del componente C) en una forma de realización preferida puede estar modificado en superficie, preferentemente con un agente adherente o sistema de agente adherente, de manera especialmente preferente a base de silano. El tratamiento previo sin embargo no es forzosamente necesario. En particular, en el caso del uso de fibras de vidrio pueden usarse de manera adicional a silanos también dispersiones de polímero, formadores de película, agentes reticulantes y/o agentes auxiliares de procesamiento de fibras de vidrio.

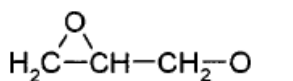
Las fibras de vidrio que van a utilizarse de acuerdo con la invención de manera muy especialmente preferente como componente G), que tienen en general un diámetro de fibra entre 7 y 18  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 9 y 15  $\mu\text{m}$ , se añaden como fibras sin fin o como fibras de vidrio cortadas o molidas. Pueden obtenerse fibras de vidrio molidas en forma de fibra diferentes con respecto al componente C), cuando se someten fibras sin fin o fibras de vidrio cortadas a un proceso de molienda adicional, en particular en un molino de bolas. Estas fibras pueden dotarse con un sistema de acabado adecuado y un agente adherente o sistema de agente adherente, preferentemente a base de silano.

Los agentes adherentes especialmente preferidos a base de silano para el tratamiento previo son compuestos de silano de fórmula general (I)



en la que

X representa  $\text{NH}_2$ -, carboxil-, HO- o



q representa un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4,

r representa un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2 y

k representa un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

Agentes adherentes preferidos en particular son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes, que como sustituyente X contienen un grupo glicidilo o un grupo carboxilo.

Para el equipamiento de los materiales de relleno se utilizan los compuestos de silano en general en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, preferentemente del 0,25 al 1,5 % en peso y en particular del 0,5 al 1 % en peso con respecto a los materiales de relleno minerales para el recubrimiento de superficie.

Los materiales de relleno en forma de partícula del componente G) diferentes con respecto al componente C) pueden presentar, debido al procesamiento para dar la composición o cuerpos moldeados a partir de la composición o en el cuerpo moldeado, un valor de  $d_{97}$  o valor de  $d_{50}$  inferior, que los materiales de relleno utilizados originalmente. Las fibras de vidrio del componente G) pueden presentar debido al procesamiento para dar la composición o cuerpo moldeado a partir de la composición o en el cuerpo moldeado, distribuciones de longitudes más cortas que las utilizadas originalmente. Preferentemente como componente G) se utilizan materiales de relleno y materiales de refuerzo distintos del C) en cantidades del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 15 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 3 al 7 % en peso en cada caso con respecto a la masa de moldeo total.

Como componente H) las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener aún aditivos adicionales. Aditivos preferidos en el sentido de la presente invención son estabilizadores UV, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a la hidrólisis, estabilizadores térmicos, antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, ablandadores, agentes auxiliares de procesamiento, modificadores de la resistencia al impacto, colorantes y pigmentos. Los aditivos pueden utilizarse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.

Como estabilizadores UV se utilizan preferentemente resorcinolos sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

Como colorante se utilizan preferentemente pigmentos inorgánicos, en particular dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, sulfuro de zinc o negro de humo, además pigmentos orgánicos, preferentemente ftalocianinas, quinacridonas, perileno así como colorantes, preferentemente nigrosina y antraquinonas.

5 Como estabilizador térmico se utilizan preferentemente fosfitos y/o fenoles con impedimento estérico, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinolos sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se utilizan fenoles con impedimento estérico solos o en combinación con fosfitos, prefiriéndose muy especialmente el uso de N,N'-bis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionil]hexametildiaminas (por ejemplo Irganox® 1098 de la empresa BASF SE, Ludwigshafen. Alemania).

Como agentes de nucleación se utilizan preferentemente fenilfosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio u óxido de silicio así como de manera muy especialmente preferente talco, no siendo concluyente esta enumeración.

15 Como agentes auxiliares de flujo se utilizan preferentemente copolímeros de por lo menos una  $\alpha$ -olefina con por lo menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático. A este respecto se prefieren especialmente a este respecto copolímeros, en los que la  $\alpha$ -olefina está construida a partir de eteno y/o propeno y el éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico contiene como componente de alcohol grupos alquilo lineales o ramificados con 6 a 20 átomos de C. Se prefiere muy especialmente éster (2-etil)-hexílico de ácido acrílico. Los copolímeros adecuados como agente auxiliar de flujo de acuerdo con la invención se caracterizan además de la composición también por el bajo peso molecular. Por consiguiente, para las composiciones que van a protegerse de acuerdo con la invención frente a la degradación térmica son adecuados sobre todo copolímeros que presentan un valor de MFI medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg de por lo menos 100 g / 10 min, preferentemente de por lo menos 150 g / 10 min, de manera especialmente preferente de por lo menos 300 g / 10 min. El MFI, *Melt-Flow-Index*, sirve para la caracterización del flujo de una masa fundida de un material termoplástico y está sujeto a las normas ISO 1133 o ASTM D 1238. El MFI o todos los datos con respecto al MFI en el contexto de la presente invención se refieren o se determinaron o midieron de forma normalizada de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg.

30 Ablandadores que van a utilizarse preferentemente como componente H) son ésteres dioctílicos de ácido ftálico, éster dibencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburo o N-(n-butil)bencenosulfonamida.

35 La presente invención se refiere también a productos, preferentemente fibras, láminas o cuerpos moldeados, que pueden obtenerse a partir de las composiciones que se describen de acuerdo con la invención mediante fundición inyectada o extrusión.

40 Es también objeto de la presente solicitud el uso de las composiciones de acuerdo con la invención en la fundición inyectada, incluyendo el procedimiento especial GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectiles), en el procedimiento de extrusión en la extrusión de perfiles, en el moldeo por soplado, de manera especialmente preferente moldeo por soplado-extrusión convencional, procedimiento de moldeo por soplado-extrusión 3D o procedimiento de moldeo por soplado-aspiración para producir a partir de ellos productos de acuerdo con la invención.

45 Los procedimientos de acuerdo con la invención para la producción de productos mediante extrusión o fundición inyectada trabajan a temperaturas de fusión en el intervalo de 230 a 330 °C, preferentemente de 250 a 300 °C así como dado el caso de manera adicional a presiones de como máximo 2500 bar, preferentemente a presiones de como máximo 2000 bar, de manera especialmente preferente a presiones de como máximo 1500 bar y de manera muy especialmente preferente a presiones de como máximo 750 bar.

50 El procedimiento de la fundición inyectada se caracteriza por que la materia prima, preferentemente en forma de granulada, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada) y se inyecta como masa de inyección a presión en una cavidad templada. Después del enfriamiento (solidificación) de la masa se desmoldea la pieza de fundición inyectada.

55 Se diferencia

1. Plastificación / fusión
- 60 2. Fase de inyección (proceso completo)
3. Fase de presión posterior (debido a la contracción térmica durante la cristalización)
4. Desmoldeo.

65

Una máquina de fundición inyectada se compone de una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para el vehículo, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramienta móvil. (Articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulica).

5 Una unidad de inyección comprende el cilindro eléctricamente calentable, el accionamiento del husillo (motor, mecanismo de transmisión) y el sistema hidráulico para el desplazamiento del husillo y de la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, inyectar y presionar posteriormente (contra la contracción) el polvo o el granulado. El problema del reflujo de la masa fundida dentro del husillo (corriente de fuga) se resuelve mediante bloqueo de corriente de retorno.

En la herramienta de fundición inyectada se disuelve entonces la masa fundida que va a fluir, se enfría y por lo tanto se acaba el elemento de construcción que va a fabricarse. Para ello son siempre necesarias dos mitades de herramientas. En el caso de la fundición inyectada se diferencian los siguientes complejos de funcionamiento:

- 15 - Sistema de bebedero
- Piezas insertadas formadoras de forma
- 20 - Ventilación
- Alojamiento de máquina y alojamiento de fuerza
- Sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- 25 - Templado

Los procedimientos especiales de fundición inyectada GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y técnica de inyección de proyectiles (PIT) son procedimientos de fundición inyectada especializados para la producción de piezas de trabajo huecas. Una diferencia con respecto a la fundición inyectada convencional consiste en una etapa de trabajo especial hacia el final de la fase de llenado de herramienta o después de un llenado parcial definido del molde de colada. En la etapa de trabajo específica de procedimiento se inyecta un medio de proceso a través de un denominado inyector en el alma líquida-fundida de la pieza preinyectada para la formación de cavidades. A este respecto se trata de gas, por regla general nitrógeno, en el caso de la GIT y agua en el. En el caso de la PIT se inyecta por impacto un proyectil en el alma líquida-fundida y se forma en esta trayectoria una cavidad.

A diferencia de la fundición inyectada, en el caso de la extrusión se introduce una hebra de plástica conformada sin fin, en este caso una poliamida, en la prensa extrusora, siendo la prensa extrusora una máquina para la producción de piezas moldeadas termoplásticas. Se diferencia

45 Prensa extrusora de un solo husillo y prensa extrusora de doble husillo así como los subgrupos respectivos prensas extrusoras de un solo husillo convencionales, prensas extrusoras de un solo husillo de transporte eficaz, prensas extrusoras de doble husillo de marcha inversa y prensas extrusoras de doble husillo de corrotantes.

Perfiles en el sentido de la presente invención son piezas (de construcción), que a lo largo de toda su longitud presentan una sección transversal idéntica. Pueden producirse en el procedimiento de extrusión de perfiles. Las etapas de procedimiento fundamentales del procedimiento de extrusión de perfiles son:

- 50 1. Plastificar y proporcionar la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,
2. Extrusión de la hebra de masa fundida termoplástica mediante un maguito de calibración, que presenta la sección transversal del perfil que va a extruirse,
- 55 3. Enfriamiento del perfil extruido en una mesa de calibración,
4. Desplazamiento del perfil con un disparador por debajo de la mesa de calibración,
5. Tronzado del perfil sin fin anterior en una instalación de corte,
- 60 6. Reunir los perfiles tronzados en una mesa de recogida.

Una descripción de la extrusión de perfiles de poliamida 6 y poliamida 66 tiene lugar en Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 374-384.

Los procedimientos de moldeo por soplado en el sentido de la presente invención son preferentemente moldeo por soplado-extrusión convencional, moldeo por soplado-extrusión 3D, procedimiento de moldeo por soplado-aspiración y la coextrusión secuencial.

5 Las etapas de procedimiento fundamentales del moldeo por soplado-extrusión convencional son de acuerdo con (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 15 a 17):

- 10 1. Plastificar y proporcionar la masa termoplástica en una prensa extrusora,
2. Desviar la masa fundida en un movimiento de flujo perpendicular hacia abajo y conformar una "preforma" de masa fundida en forma de tubo flexible,
- 15 3. Rodear la preforma que está suspendida libremente debajo de la cabeza mediante un molde que se compone por dos medios casquillos, la herramienta de moldeo por soplado,
4. Introducir una espiga de soplado o una (dado el caso varias) aguja(s) de soplado,
- 20 5. Soplar la preforma plástica contra la pared enfriada de la herramienta de moldeo por soplado, donde se enfría el plástico, se endurece y adopta la forma definitiva de la pieza de moldeo,
6. Abrir el molde y desmoldear la pieza moldeada por soplado,
- 25 7. Retirar los "residuos de rodajas" aplastados en ambos extremos de la pieza de moldeo por soplado.

Pueden seguir etapas adicionales del procesamiento posterior.

30 Por medio del moldeo por soplado-extrusión convencional pueden producirse también productos con geometría compleja y curvaturas poliaxiales. No obstante, se obtienen entonces productos que presentan un gran porcentaje de material en exceso, aplastado y en zonas grandes presentan un cordón de soldadura.

35 En el caso del moldeo por soplado-extrusión 3D, también denominado moldeo por soplado 3D, por lo tanto para evitar cordones de soldadura y para la reducción del uso de material, se deforma y manipula una preforma adaptada en su diámetro a la sección transversal del artículo con dispositivos especiales y entonces se introduce directamente en la cavidad de moldeo por soplado. El canto aplastado restante se reduce por lo tanto a un mínimo en los extremos del artículo (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 117-122).

40 En el caso del procedimiento de moldeo por soplado-aspiración, también denominado soplado por aspiración, se transporta la preforma directamente desde la boquilla de la cabeza de manguera al molde de soplado cerrado y se "aspira" a través de una corriente de aire a través del molde de soplado. Después de la salida del extremo inferior de la preforma del molde de soplado se aplasta la misma mediante elementos de cierre por arriba y por abajo, y le sigue el proceso de soplado y de enfriamiento (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, página 123).

45 Los productos de acuerdo con la invención tienen aplicación en la industria del automóvil, industria eléctrica, industria electrónica, industria de las telecomunicaciones, industria informática, en el deporte, en la medicina, en el sector doméstico, en la industria de la construcción o en la industria de productos recreativos.

## 50 Ejemplos

Para detectar las mejoras que se describen de acuerdo con la invención en la resistencia a la llama se fabricaron en primera lugar mediante combinación, composiciones de plástico correspondientes. Los componentes individuales se mezclaron para ello en una prensa extrusora de dos árboles (ZSK 25 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfeleiderer (Stuttgart, Alemania)) a temperaturas entre 250 y 310 °C, se extrajeron como hebra, se enfriaron y granularon hasta la capacidad de granulación. Después del secado (por regla general dos días a 70 °C en estufa de secado de vacío) tuvo lugar el procesamiento del granulado a temperaturas entre 250 y 300 °C para dar probetas normalizadas para los ensayos respectivos.

60 La resistencia a la llama de las composiciones se determinó por un lado de acuerdo con el método UL94V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", pág. 14 a pág. 18 Northbrook 1998). El grosor de las probetas normalizadas ascendió a 0,75 mm.

65 La resistencia de filamento incandescente se determinó por medio del ensayo de filamento incandescente GWFI (*Glow-Wire Flammability-Index*) de acuerdo con la norma IEC 60695-2-12 en placas redondas con grosores de 0,75 y/o 1,5 mm.

La determinación del tamaño de partícula de las partículas de vidrio molido tuvo lugar con un procedimiento de láser óptico ("Eye Tech") de la empresa Ankersmid Ltd, Oosterhout, Países Bajos en una celda del tipo "ACM-104 Liquid Flow (4x4 mm)". El tiempo de medición ascendió aproximadamente a 900 s. La evaluación se refiere a la superficie de las partículas de vidrio.

- 5 En los ensayos se usaron:
- Componente A: (Duretan® B26, de la empresa Lanxess Alemania GmbH, Leverkusen, Alemania)
- 10 Componente B: cianurato de melamina, (Melapur® MC25, de la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania)
- Componente C: MF7900 de la empresa Lanxess Alemania GmbH, Leverkusen, Alemania. [Un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado a base de vidrio E que contiene aproximadamente un 0,1 % en peso de trietoxi(3-aminopropil)silano-acabado C') con un d90 de 54 µm, un d50 de 14 µm, un d10 de 2,4 µm y un tamaño de partícula medio de 21 µm, en cada caso con respecto a la superficie parcial].
- 15 Componente E: modificador de la resistencia al impacto (Paralold® EXL-2300, de la empresa Dow Corning Corporation, Midland Michigan, EE.UU.)
- 20 Componente F: agente de desmoldeo (N,N'-etilen-bis-estearilamida o Licowax® E de la empresa Clariant GmbH, Muttenz, Suiza)
- Componente G1: fibra de vidrio cortada CS 7928 acabada, de la empresa Lanxess Alemania GmbH, Leverkusen, Alemania)
- 25 Componente G2: fibra de vidrio cortada molida MF 7982 acabada, de la empresa Lanxess Alemania GmbH, Leverkusen, Alemania)
- Componente G3: esferas de vidrio (acabado de aminoalquiltrialcoxisilano al 0,2 % en peso) con un tamaño de partícula típico en el intervalo de 35 µm (Spherglass® Potters 3000 CP 0302 de Potters Industries Inc., Valley Forge, EE.UU.)
- 30 Componente G4: granulado de vidrio hinchado (Poraver® 0,04, de la empresa Bennert Poraver GmbH, Postbauer Heng, Alemania)
- 35 Componente G5: talco mineral (Luzenac® A60H, de la empresa Luzenac Europe SAS, Toulouse, Francia)
- Componente G6: talco mineral (Luzenac® 1445, de la empresa Luzenac Europe SAS, Toulouse, Francia)
- 40 Componente G7: wollastonita mineral (Nyglos M3, de la empresa Nyco Minerals, Nueva York, EE.UU.)
- Componente H1: estabilizador térmico (Irganox® 1098, de la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania)

El componente F coincide en tipo y cantidad en los ejemplos y ejemplos comparativos respectivos.

45

**Tabla 1**

		<b>1</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>2</b>	<b>C5</b>	<b>3</b>	<b>C6</b>
A	[%]	61,2	61,2	61,2	61,2	61,2	71,7	71,7	61,2	61,2
C	[%]	30					20		28	
G1	[%]		30							28
G2	[%]			30					2	2
G4	[%]				30			20		
G5	[%]					30				
B	[%]	8	8	8	8	8	7,5	7,5	8	8
F	[%]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
H1	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
GWFI (0,75 mm)	°C	960	< 960	960	< 960	< 900	-	-	960	< 960
UL94 (0,75 mm)	Clase	V0	V2	V2	V2	V2	V0	V2	V0	V2
Datos de los componentes en % en peso con respecto al material de moldeo total										

Los ejemplos en la tabla 1 muestran que las formulaciones de acuerdo con la invención 1, 2 y 3, que además del componente A) contienen además cianurato de melamina como componente B) y componente C) acabado con C'), muestran, con respecto a los ejemplos comparativos C1 a C6, es decir, composiciones que no contienen el vidrio molido no espumado, no en forma de fibra, que va a utilizarse de acuerdo con la invención, claras ventajas en el comportamiento de inflamación en forma de una clasificación V0.

50

Tabla 2:

		4	C7	C8	C9
A	[%]	70,2	70,2	70,2	70,2
B	[%]	4	4	4	4
C	[%]	25			
G2	[%]		25		
G6	[%]			25	
G7	[%]				25
F	[%]	0,3	0,3	0,3	0,3
H1	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5
GWFI (0,75 mm)	[°C]	960	<960	<960	<960
Datos de los componentes en % en peso con respecto al material de moldeo total					

5 Los ejemplos en la tabla 2 muestran que la formulación 4 de acuerdo con la invención, que contiene además del componente A) además cianurato de melamina como componente B) y componente C) acabado con C'), muestra, con respecto a los ejemplos comparativos C7 a C9, es decir composiciones que no contienen el vidrio molido no espumado, no de fibra, que va a utilizarse de acuerdo con la invención, claras ventajas en el comportamiento de inflamación en forma de una clasificación GWFI de 960 °C también a una concentración de agente ignífugo (componente B).

## REIVINDICACIONES

1. Composiciones, que contienen
- 5 A) del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 80 % en peso de una poliamida termoplástica,  
 B) del 0,01 al 40 % en peso de cianurato de melamina,  
 C) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 40 % en peso de un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un  $d_{90}$  de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 20 a 150  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 35 a 80  $\mu\text{m}$ .
- 10
2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** el componente C) está acabado de manera adicional también con C') por lo menos un aminoalquiltrialcoxilano, preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso con respecto a la cantidad del vidrio molido no en forma de fibra y no espumado.
- 15
3. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** las mismas contienen de manera adicional también D) del 0,01 al 60 % en peso de por lo menos un agente ignífugo que contiene halógeno o de por lo menos un agente ignífugo libre de halógeno diferente del componente B).
- 20
4. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** las mismas contienen E) del 0,01 al 50 % en peso de por lo menos de un modificador elastómero.
5. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** las mismas contienen F) del 0,01 al 5 % en peso de por lo menos un agente de deslizamiento y/o un agente de desmoldeo.
- 25
6. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** las mismas contienen G) del 0,01 al 50 % en peso de por lo menos un material de relleno distinto del componente C).
7. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** las mismas contienen H) del 0,01 al 20 % en peso de por lo menos un aditivo adicional.
- 30
8. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas por que** las mismas contienen de manera adicional al componente A) poliamida por lo menos un polímero termoplástico adicional, preferentemente por lo menos otra poliamida.
- 35
9. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas por que** el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a utilizarse como componente C) es de forma particulada, no cilíndrica y presenta una relación de diámetro con respecto a grosor inferior a 5, preferentemente inferior a 3, de manera especialmente preferente inferior a 2.
- 40
10. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas por que** el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse como componente C) no muestra disminución de densidad alguna debido a posibles inclusiones de gas.
- 45
11. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas por que** el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse como componente C) no muestra la geometría de vidrio típica para el vidrio en forma de fibra con sección transversal cilíndrica u ovalada con una relación de longitud con respecto al diámetro (relación L/D) superior a 5.
- 50
12. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizadas por que** el componente C) se basa en vidrio sódico-cálcico o vidrio E, preferentemente se basa en vidrio E.
13. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizadas por que** como componente C) se utilizan tipos de vidrio, en los que el contenido de  $\text{K}_2\text{O}$ , es inferior o igual al 2 % en peso con respecto a todos los componentes del vidrio.
- 55
14. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizadas por que** como componente A) se utiliza PA 6 o PA 66.
- 60
15. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizadas por que** el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado presenta además un  $d_{10}$  de 0,6 a 10  $\mu\text{m}$ .
16. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizadas por que** el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado presenta además un  $d_{50}$  de 3 a 50  $\mu\text{m}$ .
- 65
17. Productos, preferentemente fibras, láminas o cuerpos moldeados, que pueden obtenerse a partir de las



composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16 mediante fundición inyectada o extrusión.

18. Uso de los productos de acuerdo con la reivindicación 17 en la industria del automóvil, industria eléctrica, industria electrónica, industria de las telecomunicaciones, industria informática, en el deporte, en la medicina, en el sector doméstico, en la industria de la construcción o en la industria de productos recreativos.

5