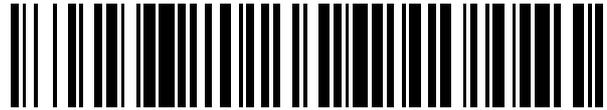


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 473**

51 Int. Cl.:

C08K 7/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2012 E 13192261 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2706092**

54 Título: **Masa moldeable de poliamida y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2015

73 Titular/es:

**EMS-PATENT AG (100.0%)
Via Innovativa 1
7013 Domats/Ems, CH**

72 Inventor/es:

**STÖPPELMANN, GEORG;
BERTRAM, SABINE y
PFLEGHAR, MARK**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 531 473 T3

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

DESCRIPCIÓN

Masa moldeable de poliamida y su uso

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a masas moldeables de poliamida con propiedades mecánicas mejoradas. Las masas moldeables contienen fibras de vidrio así como cargas particuladas. Las piezas moldeadas fabricadas a partir de las mismas pueden metalizarse de manera dirigida tras irradiación parcial. Las masas moldeables de acuerdo con la invención se usan en particular para la fabricación de dispositivos interconectados moldeados por inyección.

Estado de la técnica

Los *moulded interconnected devices* (MID) (dispositivos interconectados de plásticos termoplásticos en técnica de moldeo por inyección) tienen en comparación con los dispositivos interconectados anteriores la ventaja de la libertad de configuración mejorada, de la buena compatibilidad con el medio ambiente y del potencial de racionalización con respecto al procedimiento de fabricación del producto final. La integración de funciones eléctricas y mecánicas en una pieza moldeada por inyección puede conducir a una miniaturización del módulo. Además pueden realizarse funciones totalmente nuevas y puede conformarse casi cualquier forma. El moldeo por inyección de 2 componentes, estampación en caliente y estructuración subtractiva por láser son tecnologías de fabricación de MID usadas ya desde hace algunos años en la fabricación en serie.

Por el documento EP-A-1 274 288 se conoce igualmente la técnica de estructuración por láser aditiva, en la que la pieza moldeada fabricada en el procedimiento de moldeo por inyección convencional se estructura mediante un láser. Mediante esto se hacen germinar sobre la superficie de plástico parcialmente aquellas zonas que más tarde deben soportar los circuitos impresos con átomos de metal, sobre los que crece a continuación una capa metálica en bandas de metalización químicamente reductora. Los gérmenes metálicos se producen mediante fractura de compuestos metálicos contenidos en el material de soporte de manera finamente distribuida. Los compuestos metálicos especialmente muy adecuados para la estructuración directa por láser son óxidos metálicos que contienen cobre con estructura de espinela. Las zonas de plástico no irradiadas quedan en el baño de metalización de manera no modificada. En el único ejemplo del EP-A-1 274 288 se procesa la masa moldeable compuesta del 70 % en peso de poli(tereftalato de butileno), el 30 % en peso de ácido silícico y el 5 % en peso de una espinela de cobre-cromo para obtener una carcasa para un teléfono móvil, que se irradia mediante un láser de Nd-YAG y se metaliza a continuación en el baño reductor de encobrado. En el documento EP-A-2 420 593 se describe un procedimiento para la fabricación de dispositivos interconectados de plástico, en el que se usan óxidos metálicos con una vacante de oxígeno como aditivo de LDS (*laser direct structuring*, estructuración directa por láser). Como matriz adecuada se indica una serie de los más distintos polímeros, sin que se prefiera sin embargo un determinado polímero o una clase de polímeros. En los ejemplos se trabajan masas moldeables no reforzadas a base de polipropileno y policarbonato.

El documento EP-A-2 335 936 indica problemas con la metalización primaria, sin corriente. Para masas moldeables basadas en policarbonato se mejora claramente la homogeneidad de los circuitos impresos depositados sin corriente tras la estructuración por láser mediante uso de un ácido, tal como por ejemplo ácido fosfórico, o de una sal de ácido.

Una posibilidad para la mejora de la tenacidad, en particular de la resistencia al choque en la probeta entallada, de masas moldeables aptas para LDS se da a conocer en el documento EP-A-2 390 282. Las masas moldeables a base de policarbonatos aromáticos se mejoran claramente en la tenacidad mediante cantidades pequeñas de sales de sulfonato, tales como por ejemplo perfluorobutanosulfonato de potasio. El documento WO-A-2009/141799 describe masas moldeables que pueden estructurarse por láser, resistentes a las llamas a base de policarbonato y combinaciones de policarbonato/ABS. En los ejemplos se trabajan exclusivamente masas moldeables no reforzadas que contienen una espinela de cobre-cromo como aditivo de LDS.

Descripción de la invención

Partiendo de esto era objetivo de la presente invención proporcionar masas moldeables de plástico termoplásticas adecuadas para la técnica de MID, en particular masas moldeables de poliamida, y en particular aquellas que además de fibras de vidrio contienen también cargas particuladas, con las que pudieran fabricarse cuerpos moldeados con buenas propiedades mecánicas, en particular con alta rigidez, alta resistencia a la rotura y buena resistencia a los choques y que no presentaran los inconvenientes del estado de la técnica.

Las propiedades térmicas y mecánicas así como los campos de uso unidos a ello de estos dispositivos interconectados se determinan en primer lugar por la masa moldeable termoplástica subyacente. Las poliamidas están ampliamente expandidas actualmente como elementos estructurales para el sector interior y exterior, lo que puede atribuirse esencialmente a las propiedades mecánicas excelentes.

Una mejora de las propiedades mecánicas, tales como resistencia y rigidez, puede conseguirse en particular mediante la adición de sustancias de refuerzo en forma de fibras, por ejemplo fibras de vidrio o fibras de carbono. En muchos casos se usan además de las fibras de vidrio también aún cargas en forma de partícula, ya sea para teñir las masas moldeables por medio de pigmentos inorgánicos o para realizar modificaciones de las propiedades específicas.

Las masas moldeables que pueden estructurarse directamente por láser contienen los denominados aditivos de láser que liberan metales con la acción de radiación electromagnética. Para esta formación de germen inducida por láser se usan con frecuencia óxidos metálicos, en particular espinelas. Para el aumento de la micro-rugosidad y con ello de la adherencia de los circuitos impresos colocados posteriormente, tales masas moldeables pueden contener adicionalmente aún cantidades considerables de otras cargas, tales como por ejemplo talco. Sin embargo, mediante la adición de cargas particuladas a las masas moldeables reforzadas con fibras de vidrio se empeoran claramente por regla general las propiedades mecánicas, en particular se reduce la resistencia a la rotura, el alargamiento de rotura así como la resistencia a los choques. Esto tiene como consecuencia que en relación con las fibras de vidrio convencionales no puedan usarse o puedan usarse únicamente contenidos bajos de cargas particuladas, cuando la rigidez, la resistencia a la rotura así como la resistencia a los choques se consideren parámetros críticos para la pieza moldeada.

Por un lado, la adición de las cargas particuladas necesarias para masas moldeables de MID a masas moldeables reforzadas con fibras de vidrio provoca la funcionalidad de la capacidad de estructuración por láser y de la adherencia de circuitos impresos, sin embargo por otro lado conduce a un empeoramiento con respecto a las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la rotura y la tenacidad. En esta área conflictiva ha de observarse la presente invención.

Concretamente, la invención comprende una masa moldeable con alta rigidez, resistencia a la rotura y alta resistencia a los choques según la reivindicación 1, en particular que está compuesta de:

(A) del 20 - 88 % en peso de plástico termoplástico. A este respecto, este componente termoplástico (A) está preferentemente constituido por poliamida (A1) con la condición de que hasta el 40 %, preferentemente hasta el 20 %, hasta el 10 % o hasta el 5 % (ahora respectivamente con respecto a la proporción en peso del componente total (A) en la masa moldeable), de la poliamida (A1) puede estar sustituida por un plástico termoplástico (A2) no a base de poliamida;

(B) del 10 - 70 % en peso de aditivos en forma de fibra (componente (B)), constituidos por (B1) del 10 - 70 % en peso de fibras de vidrio seleccionadas del grupo que está constituido por:

fibras de vidrio con sección transversal no circular (B1_1), siendo la proporción de ejes del eje de sección transversal principal con respecto al eje de sección transversal secundario al menos 2;

fibras de vidrio altamente resistentes (B1_2) con una composición de vidrio que está constituida esencialmente por los componentes dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de magnesio, que presentan preferentemente un contenido en óxido de magnesio de al menos el 5 % en peso y un contenido en óxido de calcio de como máximo el 10 % en peso, en particular preferentemente de como máximo el 5 % en peso; o mezclas de tales fibras de vidrio del tipo B1_1 y B1_2;

(B2) del 0 - 20 % en peso de otras fibras de vidrio distintas de las fibras de vidrio del componente (B1) con sección transversal circular;

(B3) del 0 - 20 % en peso de otros aditivos no a base de vidrio, en forma de fibras distintos de las fibras de los componentes (B1) y (B2) seleccionados del grupo: fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de aramida, nanotubos;

(C) del 2 - 10 % en peso de aditivo de LDS o una mezcla de aditivos de LDS;

(D) del 0 - 30 % en peso de carga particulada;

(E) del 0 - 2 % en peso de otros aditivos;

constituyendo la suma de (A) - (E) el 100 % en peso.

En el caso de las fibras de vidrio de los tipos (B1_1) y (B1_2) puede tratarse respectivamente también de mezclas con distintas fibras que presentan sin embargo todas las características de acuerdo con las reivindicaciones, igual que puede tratarse de una mezcla de las fibras (B1_1) y (B1_2).

Preferentemente, las fibras del tipo (B1_2) presentan una sección transversal circular. El componente (A) es a este respecto preferentemente un plástico termoplástico seleccionado del siguiente grupo: poliamida, policarbonato, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-estireno, poliolefina, polioximetileno, poliéster, en particular poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), polisulfona (en particular del tipo PSU, PESU, PPSU), polifeniléneter, poli(sulfuro de fenileno), poli(óxido de fenileno), polímeros cristalinos líquidos, poliétercetona, poliétertercetona, poliimida, poliamidimida, poliésterimida, poliéteramida, poliésteramida, poliéteresteramida, poliuretano (en particular del tipo TPU, PUR), polisiloxano, poliacrilato, polimetacrilato así como mezclas o copolímeros a base de tales sistemas. Tales sistemas pueden

usarse a este respecto además preferentemente en combinación con los modificadores de la resistencia a los choques indicados a continuación y tratados en (A2).

5 Preferentemente, a este respecto el componente (A) está compuesto totalmente de poliamida o una mezcla de distintas poliamidas.

Preferentemente, a este respecto la proporción de componente (A) se encuentra en el intervalo del 25-82 % en peso, preferentemente en el intervalo del 30-77 % en peso, encontrándose preferentemente también la proporción total de (A) en el intervalo del 25-82 % en peso, en particular preferentemente en el intervalo del 30-77 % en peso.

10 La proporción de componente (B1) se encuentra preferentemente en el intervalo del 30-65 % en peso, preferentemente en el intervalo del 35-60 % en peso, siendo cero además preferentemente las proporciones de (B2) y/o (B3).

15 Tal como se ha explicado, el componente (A) con respecto al punto principal, es decir preferentemente en más del 60 % con respecto a la matriz de plástico, está compuesto de poliamida. Con otras palabras, preferentemente la proporción de (A1) con respecto a (A2) es cada caso >1,5, preferentemente >2, en particular preferentemente >5.

20 El otro plástico termoplástico (componente A2), que puede estar presente igualmente en forma de una mezcla con la partes constituyente de poliamida (A1), se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por: policarbonato, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-estireno, poliolefina, polioximetileno, poliéster, en particular poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), polisulfona (en particular del tipo PSU, PESU, PPSU), polifeniléneter, poli(sulfuro de fenileno), poli(óxido de fenileno), polímeros cristalinos líquidos, poliétercetona, poliétertercetona, polimida, poliamidimida, poliésterimida, poliéteramida, poliésteramida, poliéteresteramida, poliuretano (en particular del tipo TPU, PUR), polisiloxano, poliacrilato, polimetacrilato así como mezclas o copolímeros a base de tales sistemas.

25 La proporción de este otro componente de matriz (A2) se encuentra preferentemente en el intervalo del 0-20 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0-10 % en peso o en el intervalo del 0-5 % en peso. Preferentemente no existe sin embargo ningún otro componente de matriz (A2), es decir preferentemente está presente en la masa moldeable exclusivamente el componente (A1).

35 En otra forma de realización, la masa moldeable de acuerdo con la invención contiene como componente (A2) hasta el 40 % en peso de uno o varios modificadores de la resistencia a los choques (SZM). Se prefiere una concentración de SZM en el intervalo entre el 5 % y el 40 % en peso, en particular del 7-30 % en peso. El modificador de la resistencia a los choques puede ser un caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, polisobutileno, un polímero mixto del butadieno y/o isopreno con estireno o derivados de estireno y otros comonómeros, un polímero mixto hidrogenado y o un polímero mixto que se ha producido mediante injerto o copolimerización con anhídridos de ácido, ácido (met)acrílico y sus ésteres. El modificador de la resistencia a los choques (A2) puede ser también un caucho de injerto con un núcleo elastomérico reticulado que está compuesto de butadieno, isopreno o acrilato de alquilo y tiene una envuelta de injerto de poliestireno, un homopolímero o copolímero de olefina no polar o polar tal como caucho de etileno-propileno, de etileno-propileno-dieno y de etileno-octeno o de etileno-acetato de vinilo o un homopolímero y copolímero de olefina no polar o polar que se ha producido mediante injerto o copolimerización de anhídridos de ácido, ácido (met)acrílico y sus ésteres. El modificador de la resistencia a los choques (A2) puede ser también un copolímero con funcionalidad ácido carboxílico tal como poli(eteno-co-ácido (met)acrílico) o poli(eteno-co-1-olefina-co-ácido (met)acrílico), pudiendo ser la 1-olefina un alqueno o un éster de ácido (met)acrílico insaturado con más de 4 átomos, incluyendo aquéllos copolímeros, en los que los grupos ácido están neutralizados parcialmente con iones metálicos. Los modificadores de la resistencia a los choques preferentes del componente (A2) a base de monómeros de estireno (estireno y derivados de estireno) y otros monómeros aromáticos de vinilo son copolímeros de bloque constituidos por compuestos aromáticos de alqueno y un dieno conjugado, así como copolímeros de bloque hidrogenados de un compuesto aromático de alqueno y dienos conjugados o combinaciones de estos tipos de SZM. El copolímero de bloque contiene al menos un bloque derivado de un compuesto aromático de alqueno (A) y al menos un bloque derivado de un dieno conjugado (B). En los copolímeros de bloque hidrogenados se redujo la proporción de dobles enlaces carbono-carbono alifáticamente insaturados mediante hidrogenación. Como copolímeros de bloque son adecuados copolímeros de dos, tres, cuatro y múltiples bloques con estructura lineal. Sin embargo pueden usarse igualmente estructuras ramificadas y en forma de estrella. Los copolímeros de bloque ramificados se obtienen de manera conocida, por ejemplo mediante reacciones de injerto de "ramas laterales" poliméricas en una cadena principal de polímero. Como monómeros aromáticos de alqueno pueden usarse además de o en mezcla con estireno, también monómeros aromáticos de vinilo, que están sustituidos en el anillo aromático y/o en el doble enlace C=C con restos de hidrocarburo C₁₋₂₀ o átomos de halógeno.

65 Los ejemplos de monómeros aromáticos de alqueno son estireno, p-metilestireno, α-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, viniltolueno, 1,2-difeniletileno, 1,1-difeniletileno, vinilxilenos, viniltoluenos, vinilnaftalenos, divinilbencenos, bromoestirenos, cloroestirenos, así como combinaciones de los mismos. Se prefieren estireno, p-metilestireno, alfa-metilestireno y vinilnaftaleno.

Preferentemente se usan estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, viniltolueno, 1,2-difeniletileno, 1,1-difeniletileno o sus mezclas. De manera especialmente preferente se usa estireno. Sin embargo pueden usarse también alqueniinaftalenos.

5 Como monómeros de dieno se tienen en consideración por ejemplo 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, isopreno, cloropreno y piperileno. Se prefieren 1,3-butadieno e isopreno, en particular 1,3-butadieno (a continuación designado de manera abreviada como butadieno).

10 Preferentemente se usa como monómero aromático de alqueno estireno y como monómero de dieno butadieno, es decir se prefiere el copolímero de bloque estireno-butadieno. Por regla general se preparan los copolímeros de bloque mediante polimerización aniónica de manera en sí conocida. Además puede usarse conjuntamente de manera adicional a los monómeros de estireno y dieno otros comonómeros. La proporción de los comonómeros asciende a preferentemente del 0 % al 50 %, de manera especialmente preferente del 0 % al 30 % y en particular del 0 % al 15 % en peso, con respecto a la masa total de los monómeros usados. Los comonómeros adecuados son por ejemplo acrilatos, en particular acrilatos de alquilo C1-12 tales como acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, y los correspondientes metacrilatos, en particular metacrilatos de alquilo C1-12 tales como metacrilato de metilo (MMA). Otros comonómeros posibles son (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de glicidilo, vinilmetiléter, dialil- y diviniléter de alcoholes bifuncionales, divinilbenceno y acetato de vinilo.

20 Adicionalmente al dieno conjugado, los copolímeros de bloque hidrogenados del componente (A2) contienen dado el caso aún proporciones de hidrocarburos de bajo peso molecular tales como por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, dicitropentadieno o dienos no conjugados. En los copolímeros de bloque hidrogenados, la proporción de los enlaces insaturados alifáticos no reducidos que resultan del bloque B es inferior al 50 %, preferentemente inferior al 25 %, en particular inferior al 10 %. Las proporciones aromáticas del bloque A se reducen como máximo al 25 %. Los copolímeros de bloque hidrogenados de dos bloques de estireno-(etilenbutileno) y copolímeros de tres bloques de estireno-(etileno-butileno)-estireno se obtienen mediante hidrogenación de copolímeros de estireno-butadieno y estireno-butadieno-estireno. Los copolímeros de bloque están compuestos preferentemente en del 20 % al 90 % en peso de bloque A, en particular en del 50 % al 85 % en peso de bloque A. El dieno puede incorporarse en el bloque B en orientaciones 1,2 o en orientaciones 1,4.

30 La masa molar de los copolímeros de bloque del componente (A2) asciende preferentemente a de 5.000 a 500.000 g/mol, preferentemente de 20.000 a 300.000 g/mol, en particular de 40.000 a 200.000 g/mol. Los copolímeros de bloque hidrogenados adecuados son los productos obtenidos comercialmente, tales como por ejemplo KRATON® (Kraton Polymers) G1650, G1651 y G1652 así como TUFTEC® (Asahi Chemical) H1041, H1043, H1052, H1062, H1141 y H1272. Los ejemplos de copolímeros de bloque no hidrogenados son poliestireno-polibutadieno, poliestireno-poli(etileno-propileno), poliestireno-poliisopreno, poli(α -metil-estireno)-polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS), poliestireno-poli(etileno-propileno)-poliestireno, poliestireno-poliisopreno-poliestireno y poli(α -metilestireno-polibutadieno-poli(α -metilestireno)), como también combinaciones de los mismos.

40 Ciertos copolímeros de bloque no hidrogenados adecuados que pueden obtenerse comercialmente son distintos productos con el nombre comercial SOLPRENE® (Phillips), KRATON® (Shell), VECTOR® (Dexco) y SEPTON® (Kuraray).

45 De acuerdo con otra forma de realización preferente, las masas moldeables de acuerdo con la invención están caracterizadas por que el componente (A2) contiene un homopolímero de poliolefina o un copolímero de etileno- α -olefina, en particular preferentemente un elastómero de EP y/o EPDM (caucho de etileno-propileno o caucho de etileno-propileno-dieno). Así puede tratarse por ejemplo de un elastómero que se basa en un copolímero de etileno- α -olefina C3-12 con del 20 % al 96 %, preferentemente del 25 % al 85 % en peso de etileno, tratándose en particular preferentemente en el caso de la α -olefina C3-12 de una olefina seleccionada del grupo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y/o 1-dodeceno y tratándose en particular preferentemente en el caso del componente C de un caucho de etileno-propileno y/o LLDPE y/o VLDPE.

55 Como alternativa o adicionalmente (por ejemplo en mezcla) puede contener (A2) un terpolímero a base de etileno- α -olefina C3-12 con un dieno no conjugado, conteniendo éste preferentemente del 25 % al 85 % en peso de etileno y como máximo en el intervalo del 10 % en peso de un dieno no conjugado, tratándose en particular preferentemente en el caso de la α -olefina C3-12 de una olefina seleccionada del grupo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y/o 1-dodeceno y/o seleccionándose el dieno no conjugado preferentemente del grupo biciclo(2.2.1)heptadieno, hexadieno-1,4, dicitropentadieno y/o en particular 5-etilidennorborneno.

60 Se tienen en cuenta como parte constituyente para el componente (A2) además también copolímeros de etileno-acrilato. Otras formas posibles como partes constituyentes para el componente (A2) son los copolímeros de etileno-butileno o mezclas (combinaciones) que contienen sistemas de este tipo.

65 Preferentemente, el componente (A2) dispone de partes constituyentes con grupos anhídrido de ácido que se introducen mediante reacción térmica o radicalaria del polímero de cadena principal con un anhídrido de ácido

dicarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un éster monoalquílico de ácido dicarboxílico insaturado en una concentración que es suficiente para una buena unión con la poliamida, usándose preferentemente para ello reactivos seleccionados del siguiente grupo: ácido maleico, anhídrido maleico, maleato de monobutilo, ácido fumárico, ácido aconítico y/o anhídrido itacónico.

5 Preferentemente se injertan del 0,1 % al 4,0 % en peso de anhídrido insaturado al componente de resistencia a los choques como parte constituyente de (A2) o se injerta el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o su precursor junto con otro monómero insaturado. Generalmente, el grado de injerto se encuentra preferentemente en un intervalo del 0,1-1,0 %, en particular preferentemente en un intervalo del 0,3-0,7 %. También es posible como parte
10 constituyente del componente (A2) una mezcla de un copolímero de etileno-propileno y un copolímero de etileno-butileno, esto con un grado de injerto de anhídrido maleico (grado de injerto de MAH) en el intervalo del 0,3-0,7 %. Los posibles sistemas indicados anteriormente para el componente pueden usarse también en mezclas.

15 Además, el componente (A2) puede disponer de partes constituyentes que disponen de grupos funcionales, tales como por ejemplo grupos ácido carboxílico, éster, epoxi, oxazolina, carbodiimida, isocianato, silanol y carboxilato, o contienen combinaciones de dos o varios de los grupos funcionales mencionados. Los monómeros que llevan estos grupos funcionales pueden unirse mediante co-polimerización o injerto a la poliolefina elastomérica. Además pueden estar modificados los SZM a base de los polímeros de olefina también mediante injerto con un compuesto de silano insaturado, por ejemplo viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltriacetosilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano o propeniltrimetoxisilano.
20

Las poliolefinas elastoméricas son copolímeros estadísticos, alternantes o segmentados con estructura lineal, ramificada o de núcleo-envuelta y contienen grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos terminales de las poliamidas, de modo que resulta una compatibilidad suficiente entre poliamida y SZM.
25

Los SZM usados como componente (A2) incluyen con ello homopolímeros o copolímeros de olefinas, tales como por ejemplo etileno, propileno, buteno-1, o copolímeros de olefinas y monómeros que pueden copolimerizarse, tales como acetato de vinilo, éster de ácido (met)acrílico y metilhexadieno.
30

Los ejemplos de polímeros cristalinos de olefina son polietilenos de baja, de media y de alta densidad, polipropileno, polibutadieno, poli-4-metilpenteno, copolímeros de bloque o estadísticos de etileno-propileno, copolímeros de etileno-metilhexadieno, copolímeros de propileno-metilhexadieno, copolímeros de etileno-propileno-buteno, copolímeros de etileno-propileno-hexeno, copolímeros de etileno-propileno-metilhexadieno, poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), poli(etileno-acrilato de etilo) (EEA), copolímero de etileno-octeno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-hexeno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno así como combinaciones de los polímeros mencionados.
35

Los ejemplos de modificadores de la resistencia a los choques que pueden obtenerse comercialmente, que pueden usarse en el contexto de las partes constituyentes del componente (A2), son: TAFMER MC201: combinación injertada con anhídrido maleico (-0,6 %) del 67 % de copolímero de EP (20 % en mol de propileno) + el 33 % de copolímero de EB (15 % en mol de buteno-1)); TAFMER MH5010: copolímero de etileno-butileno injertado con anhídrido maleico (-0,6 %); TAFMER MH7010: copolímero de etileno-butileno injertado con anhídrido maleico (-0,7 %); Mitsui. TAFMER MH7020: copolímero de EP injertado con anhídrido maleico (-0,7 %) de Mitsui Chemicals; EXXELOR VA1801: copolímero de EP injertado con anhídrido maleico (-0,7 %); EXXELOR VA1803: copolímero de EP, amorfo injertado con anhídrido maleico (0,5-0,9 %); EXXELOR VA1810: copolímero de EP injertado con anhídrido maleico (-0,5 %); EXXELOR MDEX 94-1 1: EPDM injertado con anhídrido maleico (0,7 %), Exxon Mobile Chemical; FUSABOND MN493D: copolímero de etileno-octeno injertado con anhídrido maleico (-0,5 %); FUSABOND AEB560D copolímero de etileno-acrilato de n-butilo (injertado con anhídrido maleico); ELVALOY, DuPont.
40
45
50

Se prefiere también un ionómero en el contexto del componente (A2), en el que los grupos carboxilo unidos de manera polimérica están unidos entre sí completa o parcialmente mediante iones metálicos.

Se prefieren especialmente polímeros mixtos funcionalizados mediante injerto con anhídrido maleico del butadieno con estireno, homopolímeros y copolímeros de olefina no polares o polares, que se han producido mediante injerto con anhídrido maleico y copolímeros con funcionalidad ácido carboxílico tal como poli(eteno-co-ácido (met)acrílico) o poli(eteno-co-1-olefina-co-ácido (met)acrílico), en los que los grupos ácido están neutralizados parcialmente con iones metálicos.
55

La masa moldeable está compuesta preferentemente del 20 % al 88 % en peso de poliamida (A1), que puede estar constituida por monómeros alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. En particular, las masas moldeables de acuerdo con la invención contienen poliamidas parcialmente cristalinas, alifáticas, poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, parcialmente aromáticas y poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas por ejemplo a base de diaminas cicloalifáticas.
60
65

La matriz usada de acuerdo con la invención de las masas moldeables de poliamida se basa, tal como se ha descrito anteriormente, además preferentemente en al menos una poliamida parcialmente cristalina, alifática (componente A1_1) y/o parcialmente aromática (componente A1_2) y/o en al menos una poliamida amorfa (componente A1_3) a base de diaminas cicloalifáticas o en una mezcla de los componentes A1_1 y A1_2, A1_1 y A1_3 o una mezcla del tipo A1_1, A1_2 y A1_3.

Las poliamidas mencionadas pueden prepararse a partir de los siguientes ácidos dicarboxílicos: ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido tridecandioico, ácido tetradecandioico, ácido pentadecandioico, ácido hexadecandioico, ácido heptadecandioico, ácido octadecandioico, ácido graso de dímero C36, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido cis- y/o trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico y/o ácido cis- y/o trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico (CHDA) y mezclas de los mismos.

Como diaminas se tienen en cuenta los siguientes monómeros: 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2,2,4-trimetilhexametildiamina, 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 1,8-octanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, m-xililendiamina y p-xililendiamina.

Además pueden estar constituidas las poliamidas también por lactamas o ácidos aminocarboxílicos, en particular α,ω -aminoácidos o lactamas con 6 a 12 átomos de carbono, mencionándose a modo de ejemplo la siguiente elección: ácido m-aminobenzoico, ácido p-aminobenzoico, caprolactama (CL), ácido ω -aminocaprónico, ácido ω -aminoheptanoico, ácido ω -aminooctanoico, ácido ω -aminononanoico, ácido ω -aminodecanoico, ácido ω -aminoundecanoico (AUA), lactama láurica (LL) y ácido ω -aminododecanoico (ADA). Se prefieren especialmente caprolactama, ácido aminocaprónico, lactama láurica y ácido aminododecanoico.

Las diaminas cicloalifáticas adecuadas son aquéllas con 6 a 24 átomos de carbono, tales como por ejemplo bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano (MACM), bis-(4-amino-ciclohexil)-metano (PACM), bis-(4-amino-3-etil-ciclohexil)-metano (EACM), bis-(4-amino-3,5-dimetil-ciclohexil)-metano (TMACM), 2,6-norbornanodiamina o 2,6-bis-(aminometil)-norbornano o 1,3-ciclohexildiamina, 1,4-ciclohexildiamina, bis-(1,3-aminometil)ciclohexano, isoforondiamina, ciclohexanodiamina, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, isoforondiamina, norbornanodimetilamina, 2,2-(4,4'-diaminodiciclohexil)propano (PACP) o mezclas de los mismos. En particular se prefiere bis-(aminociclohexil)metano o bis-(aminociclohexil)propano sustituido con alquilo. Como sustituyentes de alquilo se prefieren grupos alquilo C1-C6, preferentemente C1-C4 lineales y/o ramificados, así se prefieren en particular grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, en particular preferentemente grupos metilo. En una forma de realización especialmente preferente se usa como bis-(aminociclohexil)metano sustituido con alquilo el bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano (MACM).

Las poliamidas A1_1, A1_2 o A1_3 tienen preferentemente una viscosidad en solución η_{rel} , medida en m-cresol (0,5 % en peso, 20 °C) en el intervalo de 1,4 a 3,0, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 2,7, en particular en el intervalo de 1,5 a 2,4.

Como poliamidas alifáticas se prefieren poliamida 46, poliamida 6, poliamida 66, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 1212, poliamida 1010, poliamida 1012, poliamida 1112, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 69, poliamida 810 o sus mezclas, combinaciones o aleaciones.

Las poliamidas amorfas o parcialmente cristalinas preferentes a base de diaminas cicloalifáticas son preferentemente MACM9, MACM10, MACM11, MACM12, MACM13, MACM14, MACM16, MACM18, PACM9, PACM10, PACM11, PACM12, PACM13, PACM14, PACM16, PACM18 o copoliamidas, tales como por ejemplo MACMI/12, MACMT/12, 6I/6T/MACMI/MACMT/12, 3-6T, 6I/MACMI/MACMT, 6I/PACMI/PACMT, 6I/6T/MACMI, MACMI/MACM36, 12/PACMI o 12/MACMT, 6/PACMT, 6/IPDT o mezclas de MACM10/PACM10 y MACM12/PACM12, y mezclas de las mismas.

Las poliamidas parcialmente aromáticas se basan preferentemente o bien en ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 18, preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono o en diaminas que presentan unidades estructurales aromáticas, tales como por ejemplo PXDA y/o MXDA. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos preferentes son TPS, ácido naftalendicarboxílico e IPS. Las poliamidas parcialmente aromáticas preferentes se basan en los siguientes sistemas de poliamida: 4T, 5T, DT, 6T, 9T, MT, 10T, 12T, 4I, 5I, DI, 6I, 9I, MI, 10I, 12I. Éstas pueden combinarse entre sí, siempre que la temperatura de procesamiento lo permita, como homopoliamidas y como copoliamidas binarias, terciarias o cuaternarias. Además pueden incluirse también sistemas de poliamida alifáticos, tales como por ejemplo PA46, PA6, PA66, PA11, PA12, PA1212, PA1010, PA1012, PA610, PA612, PA69, PA810.

Las poliamidas parcialmente aromáticas preferentes son: MXD6, MXD10, MXDI/MXD6, 6T/6I, 6T/66, 6T/10T, 6T/12, 11/10T, 12/10T, 10T/1010, 10I/10T, 10T/1012, 9MT (M representa 2-metiloctanodiamina), 12T.

En las poliamidas A2 se prefieren las copoliamidas 6T/6I, 10I/10T, MXD6/MXDI así como las homopoliamidas MACM12 y MXD6. Con respecto a las copoliamidas 6T/6I se prefieren especialmente dos intervalos distintos de

composición. Por un lado son éstas las copoliamidas amorfas con una proporción inferior al 50 % en mol de unidades 6T, prefiriéndose un intervalo de composición de 6T:6I de 20:80 a 45:55, y por otro lado son éstas las copoliamidas de alto punto de fusión con una proporción de 6T superior al 50 % en mol, prefiriéndose un intervalo de composición de 6T:6I de 55:45 a 80:20, en particular de 65:35 a 75:25. Con respecto a las copoliamidas MXD6/MXDI se prefieren composiciones ricas en MXD6, en particular con un contenido en MXD6 superior al 80 % en mol, de manera especialmente preferente en el intervalo del 82 % al 95 % en mol.

Con respecto a una mezcla de polímeros que contiene los componentes de poliamida A1_1 y A1_2, A1_1 y A1_3, A1_2 y A1_3 así como A1_1, A1_2 y A1_3 se prefieren las siguientes composiciones:

(A1_1): PA 66
 (A1_2): PA 6I/6T, encontrándose la proporción en mol en el intervalo de 65:35 a 75:25 o ascendiendo en particular a 67:33.

(A1_1): PA 610 y/o PA1010, usándose en el caso de una mezcla los componentes en la proporción de 1:1 a 4:1.
 (A1_2): PA 6I/6T, encontrándose la proporción molar en el intervalo de 65:35 a 75:25 o ascendiendo en particular a 67:33.

(A1_1): mezcla de PA 6 y PA66, en la proporción de 1:2 a 1:4, en particular de 1:4.
 (A1_2): PA 6I/6T, encontrándose la proporción molar en el intervalo de 65:35 a 75:25 o ascendiendo en particular a 67:33.

(A1_1): PA 66
 (A1_2): PA 6T/6I, encontrándose la proporción molar en el intervalo de 60:40 a 75:25 o ascendiendo en particular a 70:30.

(A1_1): PA 66
 (A1_2): PA 6T/66, encontrándose la proporción molar en el intervalo de 50:50 a 70:30 o ascendiendo en particular a 55:45.

(A1_1): PA 66
 (A1_2): MXD6, MXD10 o PA MXD6/MXDI, encontrándose en la copoliamida la proporción en mol en el intervalo de 70:30 a 90:10 o ascendiendo en particular a 88:12.

(A1_1): PA 12
 (A1_3): PAMACM12.
 (A1_1): PA 12
 (A1_3): PA MACMI/12, encontrándose el contenido en lactama láurica en el intervalo del 15 % al 45 % en mol, preferentemente menos del 40 % en mol, en particular en el intervalo del 20 % al 35 % en mol.

A este respecto se encuentra preferentemente la proporción del componente (A1_1) respectivamente en el intervalo del 50 % al 90 % en peso, en particular del 60 % al 85 % en peso y del componente (A1_2) y/o (A1_3) preferentemente en el intervalo del 10 % al 50 % en peso, en particular en el intervalo del 15 % al 40 % en peso.

En una forma de realización especial se prefieren las siguientes composiciones para la mezcla de polímeros (matriz de poliamida):

(A1_1): del 50-100 % en peso de PA 1010 o PA 1012 o PA 11 o PA 12
 (A1_3): del 0-50 % en peso de PA MACM12 o PA MACMI/12 o PA PACM12/MACM12,
 (A1_1): del 55-85 % en peso de PA 610 o PA 612 o PA 1010 o PA 1012 o PA 1210 o PA1212

(A1_3): del 15-45 % en peso de PA 6T/6I o PA 10T/10I, ascendiendo la proporción de 6I o 10I a del 55 - 80 (preferentemente del 60-75) % en mol.

(A1_1): del 70-100 % en peso de mezcla de PA 6 y PA66, en la proporción de 1:2 a 1:4, en particular de 1:4
 (A1_2): del 0-30 % en peso de PA 6I/6T, encontrándose la proporción molar en el intervalo de 65:35 a 75:25 o ascendiendo en particular a 67:33.

En otra forma de realización, el componente A1_2 presenta una temperatura de transición vítrea superior a 90 °C, preferentemente superior a 110 °C y de manera especialmente preferente superior a 140 °C.

En particular se prefiere la siguiente forma de realización:

(A1_1): del 55-85 % en peso de PA 610 o PA 612 o PA 1010 o PA 1012 o PA 1210 o PA1212
 (A1_3): del 15-45 % en peso de PA 6T/6I o PA 10T/10I, ascendiendo la proporción de 6I o 10I a del 55 - 80 (preferentemente del 60-75) % en mol.

Preferentemente pueden usarse también sistemas de poliamida parcialmente aromáticos, parcialmente cristalinos como componente (A1).

Además preferentemente se trata de masas moldeables que son adecuadas para soldadura por reflujo, o sea pueden soportar cargas de temperatura breves de 260-270 °C sin estiraje ni formación de ampollas.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el componente (A1) que constituye entonces preferentemente la totalidad de (A), está constituida por copoliámidas PA 10T/6T, estando ésta constituida por:

- 5 (AA) del 40 % al 95 % en mol, preferentemente del 60 % al 95 % en mol de unidades 10T, formadas de los monómeros 1,10-decanodiamina y ácido tereftálico;
 (BB) del 5 % al 60 % en mol, preferentemente del 5 % al 40 % en mol de unidades 6T, formadas de los monómeros 1,6-hexanodiamina y ácido tereftálico.

10 A este respecto pueden estar sustituidos hasta el 30 % de los monómeros dentro del componente (A1) así constituido, es decir lo anterior se aplica por un lado con la condición de que en el componente (A1) independientemente entre sí en (AA) y/o (BB) puede estar sustituido hasta el 30 % en mol del ácido tereftálico, con respecto a la cantidad total de los ácidos dicarboxílicos, por otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos con 6 a 36 átomos de carbono. Además se aplica lo anterior por otro lado con la condición de que en el componente (A1) independientemente entre sí en (AA) y/o (BB) puede estar sustituido hasta el 30 % en mol de 1,10-decanodiamina o 1,6-hexanodiamina, con respecto a la cantidad total de las diaminas, por otras diaminas con 4 a 36 átomos de carbono. Por último se aplica lo anterior además con la condición de que no más del 30 % en mol en el componente (A1), con respecto a la cantidad total de los monómeros, puede estar formado por lactamas o aminoácidos. Sin embargo se prefiere cuando esta sustitución de los monómeros dentro del componente (A1) que corresponde a las condiciones anteriores constituye menos del 20 %, preferentemente menos del 10 %, y en particular preferentemente no se usa en absoluto ninguna sustitución de este tipo. En total se aplica por tanto como condición adicional que la suma de los monómeros que sustituyen ácido tereftálico, 1,6-hexanodiamina y 1,10-decanodiamina (es decir la proporción total de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos con 6 a 36 átomos de carbono, de otras diaminas con 4 a 36 átomos de carbono y de lactamas o aminoácidos) no sobrepase una concentración del 30 % en mol, preferentemente del 20 % en mol, en particular del 10 % en mol en relación con la cantidad total de los monómeros usados en el componente A.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el componente (A1) que constituye entonces preferentemente la totalidad de (A) está constituido por poliamida 10T/10I/6T/6I, en particular una copoliámidas parcialmente aromática, parcialmente cristalina constituida por el 100 % en peso de proporción de diácido compuesta de:

- 30 el 72,0-98,3 % en peso de ácido tereftálico (TPS);
 el 28,0-1,7 % en peso de ácido isoftálico (IPS)
 35 y el 100 % en peso de proporción de diamina compuesta de:
 el 51,0-80,0 % en peso de 1,6-hexanodiamina (HMDA);
 el 20,0-49,0 % en peso de diamina C9-C12;

40 tratándose en el caso de la diamina C9-C12 de una diamina seleccionada del grupo: 1,9-nonanodiamina, metil-1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, o una mezcla de diaminas de este tipo, prefiriéndose 1,10-decanodiamina y 1,12-dodecanodiamina, y prefiriéndose especialmente 1,10-decanodiamina únicamente. Con ello se prefiere por tanto un sistema de poliamida PA 10T/10I/6T/6I, siendo válidas las concentraciones anteriores.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el componente (A1) que constituye entonces preferentemente la totalidad de (A) está constituido por poliamida PA 6T/6I/6, en particular una copoliámidas parcialmente aromática, parcialmente cristalina constituida por ácido tereftálico (TPS), ácido isoftálico (IPS), 1,6-hexanodiamina (HMDA) y caprolactama (CLM) o ácido aminocaprónico, teniendo la copoliámidas 6T/6I/6 la composición del 60-80/15-25/5-15 % en peso, de manera especialmente preferente del 65-75/17,5-22,5/7,5-12,5 % en peso. En resumen puede sostenerse que preferentemente en el caso del componente (A1) se trata de una homo-poliámidas y/o copoliámidas constituida por monómeros alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, preferentemente de una mezcla de una poliamida parcialmente cristalina, alifática (A1_1) y/o una poliamida parcialmente aromática (A1_2), y/o una poliamida amorfa (A1_3), seleccionándose preferentemente las poliamidas del componente (A1) del siguiente grupo: poliamida 46, poliamida 6, poliamida 66, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 1212, poliamida 1010, poliamida 1012, poliamida 1112, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 69, poliamida 810, MACM9, MACM10, MACM11, MACM12, MACM13, MACM14, MACM16, MACM18, PACM9, PACM10, PACM11, PACM12, PACM13, PACM14, PACM16, PACM18 o copoliámidas, tales como por ejemplo MACMI/12, MACMT/12, 6I/6T/MACMI/MACMT/12, 3-6T, 6I/MACMI/MACMT, 6I/PACMI/PACMT, 6I/6T/MACMI, MACMI/MACM36, 12/PACMI, 12/MACMT, 6/PACMT, 6/IPDT, MACM10/PACM10, MACM12/PACM12, MXD6, MXD10, MXDI/MXD6, 6T/6I, 6T/66, 6T/10T, 6T/12, 11/10T, 12/10T, 10T/1010, 10I/10T, 10T/1012, PA10T/6T, PA6T/10I/10T, PA6T/6I/6, 9MT (M representa 2-metiloctanodiamina), 12T, así como mezclas o combinaciones de las mismas.

65 Además, las masas moldeables contienen del 10 % al 70 % en peso de fibras de vidrio (B1), seleccionadas del grupo que está constituido por

(B1_1) fibras de vidrio, preferentemente de vidrio E, con sección transversal no circular (fibras planas) y con una proporción de ejes del eje de sección transversal principal con respecto al eje de sección transversal secundario de al menos 2, y/o

5 (B1_2) fibras de vidrio altamente resistentes con sección transversal circular o no circular y una composición de vidrio que se basa esencialmente en los componentes dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de magnesio, que se usan por ejemplo en forma de las denominadas fibras cortas (por ejemplo vidrio cortado con una longitud de 0,2-20 mm) o fibras sin fin (roving).

10 Como fibras de vidrio (B1_1) con sección transversal no circular se seleccionan preferentemente fibras de vidrio E de acuerdo con la norma ASTM D578-00, preferentemente compuestas del 52-62 % de dióxido de silicio, del 12-16 % de óxido de aluminio, del 16-25 % de óxido de calcio, del 0-10 % de bórax, del 0-5 % de óxido de magnesio, del 0-2 % de óxidos alcalinos, del 0-1,5 % de dióxido de titanio y del 0-0,3 % de óxido de hierro.

15 La fibra de vidrio altamente resistente (B1_2) usada se basa en el sistema terciario de dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio o en el sistema cuaternario de dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio-óxido de calcio, ascendiendo la suma de los contenidos de dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de magnesio a al menos el 78 % en peso, preferentemente al menos el 87 % y de manera especialmente preferente al menos el 92 % con respecto a toda la composición de vidrio.

20 De manera concreta se usa preferentemente una composición del 58-70 % en peso de dióxido de silicio (SiO₂), del 15-30 % en peso de óxido de aluminio (Al₂O₃), del 5-15 % en peso de óxido de magnesio (MgO), del 0-10 % en peso de óxido de calcio (CaO) y del 0-2 % en peso de otros óxidos, tales como por ejemplo dióxido de zirconio (ZrO₂), óxido de boro (B₂O₃), dióxido de titanio (TiO₂) u óxido de litio (Li₂O).

25 En otra forma de realización, la fibra de vidrio altamente resistente tiene una composición del 60-67 % en peso de dióxido de silicio (SiO₂), del 20-28 % en peso de óxido de aluminio (Al₂O₃), del 7-12 % en peso de óxido de magnesio (MgO), del 0-9 % en peso de óxido de calcio (CaO) así como del 0-1,5 % en peso de otros óxidos, tales como por ejemplo dióxido de zirconio (ZrO₂), óxido de boro (B₂O₃), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de litio (Li₂O).

30 En particular se prefiere cuando la fibra de vidrio altamente resistente presenta la siguiente composición: del 62-66 % en peso de dióxido de silicio (SiO₂), del 22-27 % en peso de óxido de aluminio (Al₂O₃), del 8-12 % en peso de óxido de magnesio (MgO), del 0-5 % en peso de óxido de calcio (CaO), del 0-1 % en peso de otros óxidos, tales como por ejemplo dióxido de zirconio (ZrO₂), óxido de boro (B₂O₃), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de litio (Li₂O).

35 La fibra de vidrio altamente resistente tiene una resistencia a la tracción superior o igual a 3700 MPa, preferentemente de al menos 3800 ó 4000 MPa, un alargamiento de rotura de al menos el 4,8 %, preferentemente de al menos el 4,9 % o el 5,0 %, y un módulo E de tracción superior a 75 GPa, preferentemente superior a 78 u 80 GPa, pudiéndose determinar estas propiedades de vidrio en fibras individuales (*pristine single filament*, filamento simple virgen) con un diámetro de 10 µm y una longitud de 12,7 mm a una temperatura de 23 °C y una humedad del aire relativa del 50 %.

45 Los ejemplos concretos de estas fibras de vidrio altamente resistentes del componente (B1) son fibras de vidrio S de Owens Corning con sustancia encoladora 995, fibras de vidrio T de Nittobo, HiPertex de 3B, fibras de vidrio HS4 de Sinoma Jinjing Fiberglass, fibras de vidrio R de Vetrotex así como fibras de vidrio S-1 y S-2 de AGY.

50 Las fibras de vidrio altamente resistente (B1_2) tienen preferentemente una superficie de sección transversal circular o no circular. Las fibras de vidrio (B1_1) tienen siempre una sección transversal no circular, mientras que las fibras de vidrio (B2) presentan siempre una sección transversal circular. El aditivo en forma de fibra (B3) puede presentar una sección transversal circular o una sección transversal no circular.

55 Las fibras de vidrio con sección transversal circular, o sea fibras de vidrio redondas, tienen un diámetro en el intervalo de 5-20 µm, preferentemente en el intervalo de 6-17 µm y de manera especialmente preferente en el intervalo de 6-13 µm. Éstas se usan preferentemente como fibra de vidrio corta (vidrio cortado con una longitud de 0,2 a 20 mm, preferentemente de 2-12 mm).

60 En el caso de las fibras de vidrio planas, o sea fibras de vidrio con superficie de sección transversal no circular, se usan preferentemente aquéllas con una proporción de dimensión del eje de sección transversal principal con respecto al eje de sección transversal secundario que se encuentra de manera perpendicular con respecto a éste superior a 2, preferentemente de 2 a 8, en particular de 2 a 5. Estas denominadas fibras de vidrio planas presentan una superficie de sección transversal ovalada, elíptica, elíptica dotada de estricción (estricciones) (la denominada fibra de capullo), poligonal, rectangular o casi rectangular. Otra característica representativa de las fibras de vidrio planas usadas consiste en que la longitud del eje de sección transversal principal se encuentra preferentemente en el intervalo de 6 a 40 µm, en particular en el intervalo de 15 a 30 µm y la longitud del eje de sección transversal secundario se encuentra en el intervalo de 3 a 20 µm, en particular en el intervalo de 4 a 10 µm. A este respecto, las
65 fibras de vidrio planas presentan una densidad de empaquetamiento lo más alta posible, es decir la superficie de

sección transversal de vidrio llena un rectángulo imaginario, que rodea de la manera más exacta posible la sección transversal de fibra de vidrio en al menos el 70 %, preferentemente al menos el 80 % y en particular preferentemente en al menos el 85 %.

5 Para el refuerzo de las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden usarse también mezclas de fibras de vidrio con sección transversal circular y no circular, predominando preferentemente la proporción de fibras de vidrio planas, es decir constituyendo más del 50 % en peso de la masa total de las fibras.

10 Las fibras de vidrio de acuerdo con la invención pueden estar dotadas de un acabado adecuado para termoplásticos, en particular para poliamida, que contiene un agente de adhesión a base de un compuesto de amino o de epoxisilano.

15 Las fibras de vidrio altamente resistentes usadas de acuerdo con la invención por ejemplo como roving presentan un diámetro de 8 a 20 μm , preferentemente de 12 a 18 μm , pudiendo ser la sección transversal de las fibras de vidrio redonda, ovalada, elíptica, elíptica con estricción (estricciones), poligonal, rectangular o casi rectangular. Se prefieren especialmente las denominadas fibras de vidrio planas con una proporción de los ejes de sección transversal de 2 a 5. Estas fibras sin fin se incorporan en las masas moldeables de poliamida de acuerdo con la invención mediante procedimientos conocidos para la preparación de granulado en forma de bastoncillos reforzado con fibras largas, en particular mediante procedimiento de pultrusión, en el que el cordón de fibra sin fin (roving) se impregna completamente con la masa fundida polimérica y a continuación se enfría y se corta. El granulado en forma de bastoncillos reforzado con fibras largas obtenido de esta manera, que presenta preferentemente una longitud de granulado de 3 a 25 mm, en particular de 4 a 12 mm, puede procesarse con los procedimientos de procesamiento habituales (tales como por ejemplo moldeo por inyección, prensado) para obtener piezas moldeadas.

25 La concentración de fibras (componente (B) en su totalidad), sin embargo en particular también la concentración de fibras de vidrio (suma de los componentes (B1) y (B2)), y de manera muy especialmente preferente la concentración del componente (B1) únicamente se encuentra en las masas moldeables de acuerdo con la invención preferentemente entre el 30 % y el 60 % en peso y de manera especialmente preferente entre el 35 % y el 55 % en peso.

30 Las fibras de vidrio planas del componente (B1₁) se seleccionan a este respecto por ejemplo preferentemente como fibras de vidrio E de acuerdo con la norma ASTM D578-00 con sección transversal no circular, preferentemente compuestas del 52-62 % de dióxido de silicio, del 12-16 % de óxido de aluminio, del 16-25 % de óxido de calcio, del 0-10 % de bórax, del 0-5 % de óxido de magnesio, del 0-2 % de óxidos alcalinos, del 0-1,5 % de dióxido de titanio y del 0-0,3 % de óxido de hierro.

35 Las fibras de vidrio del componente (B1₁) presentan preferentemente como fibras de vidrio E planas una densidad de 2,54 - 2,62 g/cm³, un módulo E de tracción de 70 - 75 GPa, una resistencia a la tracción de 3000 - 3500 MPa y un alargamiento de rotura del 4,5 - 4,8 %, determinándose las propiedades mecánicas de fibras individuales con un diámetro de 10 μm y una longitud de 12,7 mm a 23 °C y una humedad del aire relativa del 50 %.

45 La proporción de componente (B2), preferentemente seleccionado del grupo que está constituido por fibras de vidrio E redondas, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de basalto así como mezclas de las mismas, respectivamente con superficie de sección transversal circular o no circular, se encuentra preferentemente en el intervalo del 0-10 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0-5 % en peso, estando presente en particular preferentemente el componente (B1) exclusivamente. Preferentemente, el componente (B2) se selecciona del grupo que está constituido por: fibras de vidrio E (éstas están compuestas de acuerdo con la norma ASTM D578-00 del 52-62 % de dióxido de silicio, del 12-16 % de óxido de aluminio, del 16-25 % de óxido de calcio, del 0-10 % de bórax, del 0-5 % de óxido de magnesio, del 0-2 % de óxidos alcalinos, del 0-1,5 % de dióxido de titanio y del 0-0,3 % de óxido de hierro; preferentemente éstas tienen una densidad de 2,58 ± 0,04 g/cm³, un módulo E de tracción de 70-75 GPa, una resistencia a la tracción de 3000-3500 MPa y un alargamiento de rotura del 4,5-4,8 %), fibras de vidrio A (del 63-72 % de dióxido de silicio, del 6-10 % de óxido de calcio, del 14-16 % de óxido de sodio y potasio, del 0-6 % de óxido de aluminio, del 0-6 % de óxido de boro, del 0-4 % de óxido de magnesio), fibras de vidrio C (del 64-68 % de dióxido de silicio, del 11-15 % de óxido de calcio, del 7-10 % de óxido de sodio y potasio, del 3-5 % de óxido de aluminio, del 4-6 % de óxido de boro, del 2-4 % de óxido de magnesio), fibras de vidrio D (del 72-75 % de dióxido de silicio, del 0-1 % de óxido de calcio, del 0-4 % de óxido de sodio y potasio, del 0-1 % de óxido de aluminio, del 21-24 % de óxido de boro), fibras de basalto (fibras minerales con la composición aproximada: el 52 % de SiO₂, el 17 % de Al₂O₃, el 9 % de CaO, el 5 % de MgO, el 5 % de Na₂O, el 5 % de óxido de hierro así como otros óxidos metálicos), fibras de vidrio AR (del 55-75 % de dióxido de silicio, del 1-10 % de óxido de calcio, del 11-21 % de óxido de sodio y potasio, del 0-5 % de óxido de aluminio, del 0-8 % de óxido de boro, del 0-12 % de dióxido de titanio, del 1-18 % de óxido de zirconio, del 0-5 % de óxido de hierro) así como mezclas de los mismos.

65 De manera especialmente preferente, el componente B2 es una fibra de vidrio que está constituida esencialmente por los componentes dióxido de silicio, óxido de calcio y óxido de aluminio y la proporción en peso de SiO₂/(CaO+MgO) es inferior a 2,7, preferentemente inferior a 2,5 y en particular entre 2,1 y 2,4. En particular, en el caso del componente B2 se trata de una fibra de vidrio E de acuerdo con la norma ASTM D578-00.

Así como mezclas de las mismas.

Los aditivos en forma de fibra del componente (B1) y/o (B2) y/o (B3) pueden encontrarse en forma de fibras cortas, preferentemente en forma de fibras cortadas con una longitud en el intervalo de 0,2-20 mm, o en forma de o fibras sin fin. Preferentemente, la proporción de componente (C) se encuentra en el intervalo del 3-8 % en peso, preferentemente en el intervalo del 3-6 % en peso.

El componente (C) es preferentemente un aditivo de LDS con un coeficiente de absorción distinto de cero para radiación UV, VIS o IR, que forma gérmenes metálicos con la acción de radiación electromagnética, preferentemente como radiación láser, que facilitan y/o permiten y/o mejoran en un procedimiento de metalización químico la deposición de capas metálicas para la generación de circuitos impresos en los sitios irradiados sobre la superficie de la pieza moldeada, presentando el aditivo de LDS preferentemente una capacidad de absorción en el intervalo de radiación visible e infrarrojo con un coeficiente de absorción de al menos 0,05, preferentemente al menos 0,1 y en particular al menos 0,2, y/o por que está previsto un absorbedor que transmite la energía de radiación al aditivo de LDS.

El componente (C) es preferentemente un aditivo de LDS con un tamaño de partícula promedio (D50) en el intervalo de 50 - 10000 nanómetros, preferentemente de 200 a 5000 nanómetros y de manera especialmente preferente de 300 a 4000 nanómetros, y/o una proporción de aspecto de como máximo 10, en particular de como máximo 5. El valor D50 indicado como medida para el tamaño de partícula es una medida para el tamaño de partícula promedio, siendo el 50 por ciento en volumen de la muestra más fina y el otro 50 % de la muestra más gruesa que el valor D50 (valor medio).

Preferentemente, en el caso del componente (C) se trata de un aditivo de LDS (*laser direct structuring*, de estructuración directa por láser) seleccionado del grupo de los óxidos metálicos, en particular las denominadas espinelas con la fórmula química general



en la que A representa un catión metálico con la valencia 2, seleccionándose preferentemente A del grupo que está constituido por: magnesio, cobre, cobalto, cinc, estaño, hierro, manganeso y níquel así como combinaciones de los mismos;

B representa un catión metálico de valencia 3, seleccionándose preferentemente B del grupo que está constituido por: manganeso, níquel, cobre, cobalto, estaño, titanio, hierro, aluminio y cromo así como combinaciones de los mismos,

siendo en particular preferentemente el aditivo de LDS una espinela de hierro-cobre, un óxido de aluminio y magnesio que contiene cobre, un óxido mixto de cobre-cromo-manganeso, un óxido mixto de cobre-manganeso-hierro, dado el caso de manera respectiva con defectos de oxígeno, o sales y óxidos del cobre, tales como en particular óxido de cobre(I), óxido de cobre(II), fosfatos de cobre básicos, sulfato de cobre, así como compuestos de complejos metálicos, en particular complejos quelato de cobre, estaño, níquel, cobalto, plata y paladio o mezclas de tales sistemas,

y/o en particular se selecciona del siguiente grupo: óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso, óxidos mixtos de cobre-manganeso-hierro, óxido de cobre y cromo, óxido de cinc y hierro, óxido de cobalto y cromo, óxido de aluminio y cobalto, óxido de aluminio y magnesio, así como mezclas y/o formas de los mismos tratados en superficie y/o que presentan defectos de oxígeno. Son posibles por ejemplo sistemas, tal como se describen por ejemplo en el documento WO-A-2000/35259 o en Kunststoffe 92 (2002) 11, 2-7.

Preferentemente, la proporción de componente (D) se encuentra en el intervalo del 0-20 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0-15 % en peso y de manera especialmente preferente en el intervalo del 2-15 % en peso o del 3 - 10 % en peso. El talco por ejemplo puede facilitar la generación de gérmenes metálicos.

La masa moldeable puede estar caracterizada preferentemente por que la masa moldeable de poliamida está esencialmente, de manera preferente completamente, libre de carga particulada del componente (D).

Como cargas particuladas del componente (D) se tienen en cuenta todas las cargas conocidas por el experto. A esto pertenecen en particular cargas particuladas seleccionadas del grupo que está constituido por talco (silicato de magnesio), mica, silicatos, cuarzo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, carbonato de calcio molido o precipitado, cal, feldespato, pigmentos inorgánicos, tales como por ejemplo sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de hierro y manganeso, metales magnéticos permanentes o magnetizables o aleaciones, cargas de silicato esféricas huecas, óxido de aluminio, nitruro de boro, carburo de boro, nitruro de aluminio, fluoruro de calcio y mezclas de los mismos. Las cargas también pueden tratarse en superficie.

Estas cargas (componente D) tienen un tamaño de partícula promedio (D50) en el intervalo de 0,1-40 μm , preferentemente en el intervalo de 0,2-20 μm , en particular en el intervalo de 0,3-10 μm . Se prefiere una forma de las cargas particuladas, en la que la proporción de aspecto L/b1 y L/b2 son ambas como máximo 10, en particular como

máximo 5, describiéndose las proporciones de aspecto mediante los cocientes de la longitud más grande L de la partícula con respecto a su anchura promedio b1 o b2. A este respecto, b1 y b2, que están dispuestos de manera perpendicular uno con respecto a otro, se encuentran en un plano perpendicular a la longitud L.

5 Naturalmente, las masas moldeables de poliamida termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener además sustancias de adición habituales y conocidas generalmente por el experto en forma de los aditivos (E), que se seleccionan preferentemente del grupo que está constituido por: agentes adhesivos, agentes ignífugos que contienen halógeno, agentes ignífugos libres de halógeno, estabilizadores, agentes protectores frente al envejecimiento, antioxidantes, antiozonantes, agentes fotoprotectores, estabilizadores UV, absorbedores UV, agentes bloqueadores UV, estabilizadores inorgánicos frente al calor, en particular a base de haluros de cobre y haluros alcalinos, estabilizadores orgánicos frente al calor, aditivos de conductividad, hollín, blanqueadores ópticos, coadyuvantes de procesamiento, agentes de nucleación, aceleradores de la cristalización, retardadores de la cristalización, coadyuvantes de flujo, lubricantes, agentes de desmoldeo, plastificantes, pigmentos (orgánicos), colorantes, sustancias de marcación y mezclas de los mismos.

15 Además, la invención se refiere a un componente, en particular componente con circuitos impresos eléctricos, a base de una masa moldeable tal como se ha descrito anteriormente. Los campos de uso para la tecnología de MID son la construcción de automóviles, la automatización de la industria, la técnica médica, la industria de electrodomésticos, dispositivos electrónicos de entretenimiento, la técnica de telecomunicación, la técnica de medición y análisis, la construcción de máquinas, así como aeronáutica y astronáutica. La invención se refiere con ello también a un artículo, en particular un dispositivo interconectado, que contiene una pieza moldeada fabricada a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención. En una forma de realización se usa el dispositivo interconectado para configurar una antena.

25 Tales piezas moldeadas son por ejemplo carcasas o partes de carcasa para aparatos electrónicos portátiles, tales como en particular PDA, teléfonos móviles, otros aparatos de telecomunicación, carcasas o partes de carcasa de ordenadores personales, agendas electrónicas, aparatos médicos, tales como por ejemplo audífonos, técnica de detectores, o transpondedores RFID (*radio frequency identification*) o piezas para el sector automovilístico, tales como por ejemplo módulo para airbag, volante multifuncional. Debido a las posibilidades de configuración extensas durante el moldeo por inyección de plásticos pueden realizarse dispositivos interconectados tridimensionales. Además pueden integrarse funciones mecánicas típicas tales como soportes, guías, pulsadores, enchufes u otros elementos de conexión. Igualmente son posibles conectores para E/E y para sistemas de combustible. Otras formas de realización están indicadas en las reivindicaciones dependientes.

35 **Descripción de formas de realización preferentes**

La invención se describirá a continuación usando ejemplos de realización específicos (B) y se comparará con los sistemas menos eficaces según el estado de la técnica (VB). Los ejemplos de realización indicados a continuación sirven para el sostenimiento de la invención y para la detección de las diferencias con respecto al estado de la técnica, sin embargo éstos no deben consultarse para la limitación el objetivo general de la invención, tal como se ha definido ésta en las reivindicaciones.

Ejemplos B1 a B6 y ejemplos comparativos VB1 a VB6

45 Los componentes indicados en las tablas 1 a 4 se prepararan en una prensa extrusora de doble husillo de la empresa Werner und Pfleiderer con un diámetro de husillo de 25 mm con parámetros de procesamiento predeterminados (véase la tabla 1), a este respecto se dosifican los granulados de poliamida así como los aditivos en la zona de entrada, mientras que la fibra de vidrio se dosifica a través de un alimentador lateral 3 de unidades de carcasa antes de la boquilla en la masa fundida polimérica. Los materiales compuestos resumidos en la tabla 2, 3 y 4 se extrajeron como cordón de una boquilla con 3 mm de diámetro y se granularon tras enfriamiento con agua. El granulado se seca durante 24 horas a 110 °C a vacío de 30 mbar. En las masas moldeables de los ejemplos B6 y VB6 se realizó la granulación por medio de una granulación subacuática o corte en caliente en agua, en el que la masa fundida polimérica se presiona a través una boquilla perforada y directamente tras la salida de la boquilla se granula por un cuchillo giratorio en un flujo de agua. Tras la granulación y el secado a 120 °C durante 24 h se midieron las propiedades del granulado y se prepararon las probetas.

Tabla 1: condiciones de preparación y moldeo por inyección para los ejemplos y ejemplos comparativos

Parámetros de preparación/procesamiento		B1, B2, VB1, VB2	B3, B4, VB3, VB4	B5, VB5	B6, VB6
		preparación	temperaturas de cilindro	260	270
	número de revoluciones de husillo	200	200	150	150
	caudal	10	10	8	8

Parámetros de preparación/procesamiento		B1, B2, VB1, VB2	B3, B4, VB3, VB4	B5, VB5	B6, VB6
		moldeo por inyección	temperaturas de cilindro	260	260
	temperatura de herramienta	40	40	80	120
	velocidad periférica de husillo	15	15	15	15

Procesamiento:

- 5 Los materiales compuestos se moldean por inyección con una máquina de moldeo por inyección Arburg Allrounder 320-210-750 para obtener probetas a temperaturas de cilindro definidas de las zonas 1 a 4 y a una temperatura de herramienta definida (véase tabla 1).

Tabla 2: composición y propiedades de los ejemplos B1 y B2 así como de los ejemplos comparativos VB1, VB2-1 a VB2-3

	Unidad	B1	B2	VB1	VB2-1	VB2-2	VB2-3
Composición							
PA1010	% en peso	36,6	36,6	36,6	36,6	36,6	36,6
PA 6I/6T (70:30)	% en peso	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
fibra de vidrio E10	% en peso			50,0			54,0
fibra de vidrio S	10 % en peso	50,0			54,0		
fibra de vidrio E7x28	% en peso		50			54	
cromito de cobre (Cu ₂ CrO ₄)	% en peso	4,0	4,0	4,0	0	0	0
Irganox 1098	% en peso	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Propiedades							
módulo E de tracción	MPa	15300	12900	11500	17300	15500	14300
resistencia a la rotura	MPa	167	139	135	205	207	203
alargamiento de rotura	%	2,5	2,0	2,1	3,4	2,9	3,5
resistencia a los choques 23 °C	kJ/m ²	59	50	44	74	93	78
resistencia al choque en la probeta entallada 23 °C	kJ/m ²	11	9	8	14	20	14
índice de metalización -	-	0,65	0,70	0,68	n.d.	n.d.	n.d.
adherencia	[N/mm]	1,35	1,48	1,16	n.d.	n.d.	n.d.
adherencia tras almacenamiento	-	0,	0	1	n.d.	n.d.	n.d.

10

Tabla 3: composición y propiedades de los ejemplos B3 y B4 así como de los ejemplos comparativos VB3, VB4-1 a VB4-3

	Unidad	B3	B4	VB3	VB4-1	VB4-2	VB4-3
Composición							
PA 12	% en peso	45,7	45,7	45,7	49,7	49,7	49,7
fibra de vidrio E10	% en peso			50,0			50,0
fibra de vidrio S10	% en peso	50,0			50,0		
fibra de vidrio E7x28	% en peso		50			50	
cromito de cobre (Cu ₂ CrO ₄)	% en peso	4,0	4,0	4,0	0	0	0
Irganox 1098	% en peso	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Propiedades							
módulo E de tracción	MPa	12900	12400	11100	13500	13200	12000
resistencia a la rotura	MPa	152	119	115	165	180	160
alargamiento de rotura	%	3,3	2,6	2,8	5,5	3,3	5,3
resistencia a los choques 23 °C	kJ/m ²	65	55	48	78	98	73
resistencia al choque en probeta entallada 23 °C	kJ/m ²	18	16	12	24	29	23
índice de metalización	-	0,46	0,52	0,49	n.d.	n.d.	n.d.
adherencia	[N/mm]	0,94	1,01	1,06	n.d.	n.d.	n.d.
adherencia tras almacenamiento	-	0	0	0	n.d.	n.d.	n.d.

Tabla 4: composición y propiedades de los ejemplos B5 y B6 así como de los ejemplos comparativos VB5 y VB6

	Unidad	B5	VB5	B6	VB6
Composición					
PA1010	% en peso	44,6	44,6		
PA 6I/6T (70:30)	% en peso	11,1	11,1		
PA6T/6I/10T/10I	% en peso			67,7	67,7
fibra de vidrio E10	% en peso		30,0		30
fibra de vidrio S10	% en peso				
fibra de vidrio E7x28	% en peso	30,0		30	
cromito de cobre (Cu ₂ CrO ₄)	% en peso	4,0	4,0	3,0	3,0
Irganox 1098	% en peso	0,3	0,3	0,3	0,3
Mikrotalk IT extra	% en peso	10,0	10,0		
Propiedades					
módulo E de tracción	MPa	11200	10100	11300	10900
resistencia a la rotura	MPa	120	110	155	143
alargamiento de rotura	%	2,1	2,1	2,2	1,8
resistencia a los choques 23 °C	kJ/m ²	48	32	59	35
resistencia al choque en probeta entallada 23 °C	kJ/m ²	10	7	16	9
índice de metalización	-	0,85	0,78	0,72	0,65
adherencia	[N/mm]	1,55	1,40	0,94	0,88
adherencia tras almacenamiento	-	0	0	0	1
n.m.: no metalizable; n.d.: no determinado					

Leyendas:

- 5 PA 6I/6T (70:30) poliamida amorfa, parcialmente aromática a base de ácido tereftálico, ácido isoftálico y 1,6-hexanodiamina, con una temperatura de transición vítrea de 125 °C y una viscosidad en solución de 1.54.
- PA 1010 poliamida parcialmente cristalina, alifática a base de 1,10-decanodiamina y ácido sebácico, con un punto de fusión de 200 °C y una viscosidad en solución de 1.78.
- 10 PA 12 poliamida parcialmente cristalina, alifática a base de lactama láurica, con un punto de fusión de 178 °C y una viscosidad en solución de 1,96.
- PA MACM12 poliamida amorfa a base de bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano y ácido dodecandioico, con una temperatura de transición vítrea de 156 °C y una viscosidad en solución de 1,82.
- 15 PA 6T/6I/10T/10I poliamida parcialmente cristalina, parcialmente aromática, preparada a partir del 29,66 % en peso de hexanodiamina, el 15,35 % en peso de decanodiamina, el 47,25 % en peso de ácido tereftálico y el 7,48 % en peso de ácido isoftálico con un punto de fusión de 318 °C y una viscosidad en solución de 1.62.
- Fibra de vidrio E10 fibras de vidrio cortadas Vetrotex 995 de vidrio E, con una longitud de 4,5 mm y un diámetro de 10 µm (sección transversal circular) de Owens Corning Fiberglas
- 20 Fibra de vidrio F7x28 fibras de vidrio cortadas CSG3PA-820 de vidrio E, con una longitud de 3 mm, un eje de sección transversal principal de 28 µm, un eje de sección transversal secundario de 7 µm y una proporción de ejes de 4 (sección transversal no circular) de NITTO BOSEKI, Japón
- Fibra de vidrio S10 fibras de vidrio cortadas Vetrotex 995 de vidrio S, con una longitud de 4,5 mm y un diámetro de 10 µm (sección transversal circular) de Owens Corning Fiberglas
- 25 Cromito de cobre Shepherd Schwarz 30C965 (The Shepherd Color Company), cromito de cobre (CuCr₂O₄) con un tamaño de partícula promedio de 0,6 µm.

30 En contra de lo esperado, de los ensayos de comparación VB2-1 a VB2-3 que se refieren a la resistencia a la rotura y al alargamiento de rotura no se obtiene como resultado ninguna ventaja para el refuerzo mediante fibras de vidrio S o fibras de vidrio E planas en comparación con la fibra de vidrio E redonda. Los valores conseguidos para las masas moldeables de resistencia a la rotura, alargamiento de rotura y resistencia a los choques no están a favor de la elección de la fibra de vidrio S. La fibra de vidrio E redonda es hasta en el módulo E de tracción casi igual, la fibra de vidrio E plana es claramente superior en la resistencia a la rotura y la resistencia a los choques.

35 Si se añade ahora a estas masas moldeables un aditivo de LDS, tales como por ejemplo el cromito de cobre (espinela negra) en una concentración del 4 %, entonces se empeoran las propiedades mecánicas de todas las masas moldeables consideradas en parte drásticamente. Sin embargo, las propiedades mecánicas de las masas moldeables reforzadas con la fibra de vidrio S y con la fibra de vidrio E plana (B1 y B2) se reducen claramente menos intensamente que la masa moldeable basada en vidrio E habitual (VB1).

40 De manera similar se comportan las masas moldeables, que se basan en poliamida PA12 y están resumidas en la tabla 2. Tampoco en este caso, la masa moldeable reforzada con vidrio S, libre de cargas (VB4-1) apenas muestra ventajas con respecto a las propiedades mecánicas en comparación con la fibra de vidrio E económica (VB4-3), e

incluso muestra desventajas con respecto a la fibra de vidrio E plana (VB4-2). La fibra de vidrio E plana muestra ventajas en la resistencia a los choques. Sólo con la adición de cromito de cobre se vuelven visibles las ventajas de la fibra de vidrio S y de la fibra de vidrio E plana, concretamente resistencia a la rotura claramente mejorada, alargamiento de rotura más alto y resistencia a los choques.

5 También en caso de una matriz predominantemente amorfa, tal como en los ejemplos B5 y VB5, se obtienen como resultado aproximadamente las mismas proporciones tal como se ha explicado anteriormente. Para la masa moldeable de acuerdo con la invención se obtiene como resultado una resistencia a la rotura claramente más alta y resistencia a los choques mejorada con rigidez claramente más alta.

10 Las mediciones se realizaron según las siguientes normas y en las siguientes probetas.

Módulo E de tracción:

15 Norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min

Barra para ensayos de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo AI, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C

Resistencia a la rotura, alargamiento de rotura:

20 Norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 5 mm/min

Barra para ensayos de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo AI, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C

25 Resistencia a los choques, resistencia al choque en probeta entallada según Charpy:

Norma ISO 179

Barra de ensayo ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo B1, 80x10x4 mm a temperatura de 23 °C

30 Punto de fusión (Tm), entalpia de fusión (ΔHm) y temperatura de transición vítrea (Tg):

Norma ISO 11357-11-2

35 Granulado

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) se realizó con velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Para la temperatura de transición vítrea (Tg) se indica la temperatura del comienzo.

40 Viscosidad relativa:

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

45 Estructuración por láser:

Para la evaluación del comportamiento de metalización se estructuraron piezas moldeadas por inyección (placa de 60 x 60 x 2 mm) con ayuda de un láser de Nd:YAG y a continuación se metalizaron sin corriente en el baño de encobrado. En la estructuración por láser se irradiaron sobre las superficie de la pieza moldeada 18 zonas que se encuentra una junto a otra, de 5 x 7 mm de tamaño. La estructuración por láser se realizó por medio de un láser LPKF Microline 3D con una longitud de onda de 1064 nm y una anchura de radiación de aproximadamente 50 μm a una velocidad de 4 m/s. A este respecto se variaba tanto la frecuencia de pulso como la potencia del láser. Para las frecuencias de pulso concretas de 60, 80 y 100 kHz se varió la potencia respectivamente en el intervalo de 3 - 17 vatios. A continuación de la estructuración por láser se someten las piezas moldeadas a un proceso de limpieza para la eliminación de los residuos del proceso por láser. Las piezas moldeadas recorren a este respecto baños de ultrasonidos sucesivos con tensioactivo y agua desionizada. Las piezas moldeadas limpias se metalizan entonces en un baño de encobrado reductor (MacDermid MID-Copper 100 B1) durante 60 - 80 minutos. A este respecto se deposita cobre sobre la superficie irradiada por el láser en un espesor promedio de 3 a 5 μm.

60 Índice de metalización:

El grado de metalización se determinó en comparación con un material de referencia (PBT Pocan 7102). A este respecto se determina el cociente (= índice de metalización) a partir del espesor de la capa de cobre sobre el respectivo material y aquél sobre el material de referencia. La determinación del espesor de capa del circuito impreso se realiza por medio de espectroscopia de fluorescencia radioscópica.

65

Adherencia:

La adherencia de los circuitos impresos de cobre generados se mide en un ensayo de peladura de acuerdo con la norma DIN IEC 326-3-7.1.

5

Adherencia tras almacenamiento:

La adherencia de la capa de cobre tras condiciones de almacenamiento distintas se realiza por medio del ensayo de corte reticular de acuerdo con la norma EN DIN ISO 2409. Para ello se realizan con un cuchillo de múltiples filos cortantes en cada caso 6 cortes continuos excepto la base (sustrato) en ángulo recto con una distancia de corte de 1 mm uno con respecto a otro, de modo que se produce una cruz de corte reticular. A continuación se presionó una cinta de adhesivo con fuerza adhesiva definida sobre el corte reticular y se tira de nuevo, de modo que se eliminan zonas de capa de cobre que se adhieren de manera suelta o débil en el sustrato. La evaluación visual se realiza con ayuda de una lupa iluminada. La clasificación del grado de adherencia se realiza de acuerdo con los valores característicos 0-5, que se definen tal como sigue:

10

15

- 0: los bordes de corte son perfectamente lisos; ninguno de los cuadrados de la retícula está desconchado.
- 1: en los puntos de corte de las líneas de retícula están desconchados pequeñas astillas del revestimiento; la superficie desconchada no es mayor del 5 % de la superficie de corte reticular.
- 20 2: el revestimiento está desconchado a lo largo de los bordes de corte y/o en los puntos de corte de las líneas de retícula. La superficie desconchada es mayor del 5 %, sin embargo no mayor del 15 % de la superficie de corte reticular.
- 3: el revestimiento está parcial o totalmente desconchado en bandas anchas a lo largo de los bordes de corte y/o algunos cuadrados están parcial o totalmente desconchados. La superficie desconchada es mayor del 30 %, sin embargo no mayor del 50 % de la superficie de corte reticular.
- 25 4: el revestimiento está desconchado a lo largo de los bordes de corte en bandas anchas y/o algunos cuadrados están total o parcialmente desconchados. La superficie desconchada es mayor del 35 %, sin embargo no mayor del 65 % de la superficie de corte reticular.
- 30 5: cualquier desconchamiento que no puede clasificarse ya como valor característico de corte reticular 4.

30

Condiciones de almacenamiento:

La medición de la adherencia del circuito impreso con ayuda del ensayo de corte reticular descrito anteriormente se realiza tras dos fases de almacenamiento distintas con las siguientes condiciones:

35

- perfil 1: seco, cambio de temperatura de -40 °C a 85 °C, 6 ciclos con duración respectivamente de 8 h.
- perfil 2: humedad relativa al 95 %, cambio de temperatura de 25 °C a 55 °C, 6 ciclos con duración respectivamente de 24 h.

40

La deposición de cobre química-reductora es en todas las tecnologías de MID el proceso de metalización inicial decisivo, que decide sobre la calidad de la capa total. Por tanto es totalmente suficiente evaluar la calidad de la capa metálica primaria. Para producir la pieza de MID acabada, se depositan de manera constructiva sobre la primera capa de cobre (capa primaria) por regla general níquel y a continuación una capa terminal de oro de inmersión. Lógicamente pueden aplicarse también otras capas metálicas, tales como por ejemplo otras capas de cobre, de paladio, de estaño o de plata sobre la capa primaria.

45

REIVINDICACIONES

1. Masa moldeable termoplástica que está compuesta de:

- 5 (A) del 20 - 88 % en peso de plástico termoplástico;
 (B) del 10 - 60 % en peso de aditivos en forma de fibra, constituidos por
- (B1) del 10 - 60 % en peso de
 10 fibras de vidrio (B1_1) con sección transversal no circular, siendo la proporción de ejes del eje de sección transversal principal con respecto al eje de sección transversal secundario al menos 2;
 (B2) del 0 - 20 % en peso de fibras de vidrio distintas de las fibras de vidrio del componente (B1) con sección transversal circular;
 (B3) del 0 - 20 % en peso de otros aditivos no a base de vidrio, en forma de fibra distintos de las fibras de los componentes (B1) y (B2) seleccionados del grupo: fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de aramida, nanotubos;
- 15 (C) del 2 - 10 % en peso de aditivo de LDS o una mezcla de aditivos de LDS;
 (D) del 0 - 30 % en peso de carga particulada;
 (E) del 0 - 2 % en peso de otros aditivos;
 20 constituyendo la suma de (A) - (E) el 100 % en peso.

2. Masa moldeable según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el componente (A) está compuesto de poliamida (A1) o de una mezcla de poliamidas, con la condición de que hasta el 40 %, preferentemente hasta el 20 %, hasta el 10 % o hasta el 5 %, de la misma puede estar sustituida por un plástico termoplástico (A2) no a base de poliamida, no estando contenido preferentemente de manera esencial ningún plástico termoplástico (A2) de este tipo no a base de poliamida.

3. Masa moldeable según la reivindicación 2, **caracterizada por que** la proporción de componente (A) se encuentra en el intervalo del 25-82 % en peso, preferentemente en el intervalo del 30-77 % en peso, encontrándose preferentemente también la proporción total de (A) en forma de poliamida (A1) en el intervalo del 25-82 % en peso, en particular preferentemente en el intervalo del 30-77 % en peso.

4. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores 2 ó 3, **caracterizada por que** el plástico termoplástico (A2) no a base de poliamida se selecciona del grupo que está constituido por: policarbonato, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-estireno, poliolefina, polioximetileno, poliéster, en particular poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), polisulfona (en particular del tipo PSU, PESU, PPSU), polifeniléneter, poli(sulfuro de fenileno), poli(óxido de fenileno), polímeros cristalinos líquidos, poliétercetona, poliétertercetona, poliimida, poliamidimida, poliésterimida, poliéteramida, poliésteramida, poliésteresteramida, poliuretano (en particular del tipo TPU, PUR), polisiloxano, poliacrilato, polimetacrilato así como mezclas o copolímeros a base de tales sistemas.

5. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la proporción de componente (B1) se encuentra en el intervalo del 30-65 % en peso, preferentemente en el intervalo del 35-60 % en peso, siendo cero además preferentemente las proporciones de (B2) y/o (B3).

6. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** las fibras de vidrio del componente (B1_1) se seleccionan como fibras de vidrio E de acuerdo con la norma ASTM D578-00 con sección transversal no circular, preferentemente compuestas del 52-62 % de dióxido de silicio, del 12-16 % de óxido de aluminio, del 16-25 % de óxido de calcio, del 0-10 % de bórax, del 0-5 % de óxido de magnesio, del 0-2% de óxidos alcalinos, del 0-1,5 % de dióxido de titanio y del 0-0,3 % de óxido de hierro.

7. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la proporción de componente (C) se encuentra en el intervalo del 3-8 % en peso, preferentemente en el intervalo del 3-6 % en peso.

8. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente (C) es un aditivo de LDS con un coeficiente de absorción distinto de cero para radiación UV, VIS o IR, que forma gérmenes metálicos con radiación electromagnética, en particular radiación láser y en los sitios irradiados se facilita y/o se permite y/o se mejora la deposición de metalización química de circuitos impresos, presentando el aditivo de LDS preferentemente una capacidad de absorción en el intervalo de radiación visible e infrarrojo con un coeficiente de absorción de al menos 0,05, preferentemente al menos 0,1 y en particular al menos 0,2, y/o **por que** está previsto un absorbedor que transmite la energía de radiación al aditivo de LDS.

9. Masa moldeable según la reivindicación 8, **caracterizada por que** el componente (C) es un aditivo de LDS con un tamaño de partícula promedio (D50) en el intervalo de 50 - 10000 nanómetros, preferentemente de 200 a 5000 nanómetros y de manera especialmente preferente de 300 a 4000 nanómetros, y/o una proporción de aspecto de como máximo 10, en particular de como máximo 5.

10. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** en el caso del componente (C) se trata de un aditivo de LDS seleccionado del grupo de los óxidos metálicos, en particular las denominadas espinelas con la fórmula química general

5 AB_2O_4

en la que A representa un catión metálico con la valencia 2, seleccionándose preferentemente A del grupo que está constituido por: magnesio, cobre, cobalto, cinc, hierro, manganeso, estaño y níquel así como combinaciones de los mismos;

10 B representa un catión metálico de valencia 3, seleccionándose preferentemente B del grupo que está constituido por: manganeso, níquel, cobre, cobalto, estaño, titanio, hierro, aluminio y cromo así como combinaciones de los mismos,

15 siendo en particular preferentemente el aditivo de LDS una espinela de hierro-cobre, un óxido de aluminio y magnesio que contiene cobre, un óxido mixto de cobre-cromo-manganeso, un óxido mixto de cobre-manganeso-hierro, dado el caso de manera respectiva con defectos de oxígeno, o sales y óxidos del cobre, tales como en particular óxido de cobre(I), óxido de cobre(II), fosfatos de cobre básicos, sulfato de cobre, así como compuestos de complejos metálicos, en particular complejos quelato de cobre, estaño, níquel, cobalto, plata y paladio o mezclas de tales sistemas, y/o seleccionándose en particular del siguiente grupo: óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso, óxidos mixtos de cobre-manganeso-hierro, óxido de cobre y cromo, óxido de cinc y hierro, óxido de cobalto y cromo, óxido de aluminio y cobalto, óxido de aluminio y magnesio, así como mezclas y/o formas de los mismos tratadas en superficie y/o que presentan defectos de oxígeno.

25 11. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la proporción de componente (D) se encuentra en el intervalo del 0-20 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0-15 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 2 - 15 % en peso o el 3 - 10 % en peso.

30 12. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la carga particulada presenta partículas de un tamaño de partícula promedio (D50) en el intervalo de 0,1-40 μm , preferentemente de 0,2-20 μm , en particular en el intervalo de 0,3-10 μm , y/o una proporción de aspecto de como máximo 10, en particular de como máximo 5 o está formada esencialmente por tales partículas.

35 13. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente (A) se selecciona del grupo que está constituido por: poliamida, policarbonato, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-estireno, poliolefina, polioximetileno, poliéster, en particular poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), polisulfona, en particular del tipo PSU, PESU, PPSU, polifeniléneter, poli(sulfuro de fenileno), poli(óxido de fenileno), polímeros cristalinos líquidos, poliétercetona, poliétertercetona, poliimida, poliamidimida, poliésterimida, poliéteramida, poliésteramida, poliéteresteramida, poliuretano, en particular del tipo TPU, PUR, polisiloxano, poliacrilato, polimetacrilato así como mezclas o copolímeros a base de tales sistemas, además preferentemente en combinación con uno o varios modificadores de la resistencia a los choques, y/o **por que** de manera preferente la proporción del componente (A2) se encuentra en el intervalo del 0-20 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0-10 % en peso o en el intervalo del 0-5 % en peso, estando presente en particular preferentemente el componente (A1) exclusivamente;

40 y/o **por que** la proporción de componente (B2), preferentemente seleccionado del grupo que está constituido por fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de basalto así como mezclas de las mismas, respectivamente con superficie de sección transversal circular o no circular, se encuentra en el intervalo del 0-10 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0-5 % en peso, estando presente en particular preferentemente el componente (B1) exclusivamente.

50 14. Masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** las fibras de vidrio del componente (B1) y/o (B2) y/o (B3) se encuentran en forma de fibras cortas, preferentemente en forma de vidrio cortado con una longitud en el intervalo de 0,2-20 mm, o en forma de o fibras sin fin.

55 15. Componente, en particular componente con circuitos impresos eléctricos, a base de una masa moldeable según una de las reivindicaciones anteriores, preferentemente como carcasa o parte de carcasa para aparatos electrónicos portátiles, tales como en particular PDA, teléfonos móviles, aparatos de telecomunicación, carcasas o partes de carcasa de ordenadores personales, agendas electrónicas, aparatos médicos, tales como en particular audífonos, técnica de detectores, o transpondedores RFID o piezas para el sector automovilístico, tales como en particular módulo para airbag, volante multifuncional.