

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 599**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5313 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08J 5/08 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2013 E 13170801 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2810983**

54 Título: **Masas de moldeo de poliamida con retardo de llama reforzadas con fibra de vidrio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROTH, MARK D.;
LAMBERTS, NIKOLAI;
DÜBON, PIERRE y
TUOR, GION ANTONI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 567 599 T3

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

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo de poliamida con retardo de llama reforzadas con fibra de vidrio

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a masas de moldeo de poliamida con retardo de llama así como a procedimientos para su preparación y su uso.

10 Estado de la técnica

A los plásticos, para algunos usos, se plantean elevadas exigencias con respecto a sus propiedades ignífugas. En particular, para el empleo en aparatos electrónicos es indispensable el tratamiento ignífugo de los plásticos a causa del riesgo de cortocircuitos.

15 Aparte de los plásticos que por sí mismos son ignífugos (= retardo de llama inherente) y plásticos revestidos con un agente retardante de llama, se usan también plásticos con un agente retardante de llama reactivo, es decir, el agente retardante de llama es parte del plástico y se ha unido químicamente al mismo durante la polimerización. Otra variante para el tratamiento ignífugo de plásticos es la incorporación mediante composición de aditivos ignífugos. Son aditivos habituales, por ejemplo, compuestos basados en nitrógeno tales como melamina y urea, poliestirenos bromados y compuestos de organofósforo.

25 Otra exigencia fundamental a los plásticos son buenas propiedades mecánicas que se pueden obtener, entre otras cosas, mediante un refuerzo con fibra de vidrio. En el campo de las poliamidas se encuentran en el estado de la técnica algunos ejemplos de masas de moldeo tratadas de forma ignífuga, reforzadas con fibra de vidrio. La consecución de la clase de protección contra incendios UL 94 V-0 representa un desafío especial para las masas de moldeo de poliamida reforzadas con fibra de vidrio. El estado de la técnica describe algunas masas de moldeo de poliamida tratadas de forma ignífuga, reforzadas con fibra de vidrio.

30 Además, es importante que se puedan procesar bien las poliamidas, por ejemplo, en máquinas de moldeo por inyección, y sin que aparezcan problemas de corrosión o similares.

35 El documento EP 2 100 919 A1 se refiere a composiciones de resina de poliamida ignífugas que comprenden una resina de poliamida, un agente retardante de llama que contiene fósforo y fibras de vidrio con corte transversal no circular. De acuerdo con la enseñanza de este documento, mediante el empleo de fibras de vidrio con corte transversal no circular, las denominadas fibras de vidrio planas, se obtienen mejores propiedades ignífugas que con el empleo de fibras de vidrio con corte transversal circular.

40 Además, por el documento WO 00/73375 A2 son conocidas composiciones de resina de poliamida tratadas de forma ignífuga que, por un lado, comprenden un compuesto de fósforo orgánico, melamina o un compuesto derivado de melamina o un compuesto de melamina-fósforo. Por otro lado, las composiciones comprenden un compuesto polimérico especial que contiene constituyentes olefínicos y grupos epoxi, ácido o anhídrido de ácido.

45 El documento DE 36 09 341 A1 describe masas de moldeo de poliamida reforzadas, tratadas de forma resistente a la llama, que contienen melamina o cianurato de melamina y fibras de vidrio sin ensimaje.

Descripción de la invención

50 Entre otras cosas, es objetivo de la invención facilitar masas de moldeo de poliamida tratadas de forma ignífuga con propiedades mecánicas muy buenas. Este objetivo se consigue mediante una masa de moldeo con la siguiente composición.

- (A) del 25 al 90 % en peso de al menos una poliamida,
- (B) del 5 al 60 % en peso de fibras de vidrio con una longitud media existente en la masa de moldeo de poliamida de 100 a 220 µm,
- (C) del 5 al 25 % en peso de al menos una sal de ácido fosfínico y/o una sal de ácido difosfínico,
- (D) del 0 al 20 % en peso de al menos un aditivo y/o agente de adición,

60 complementándose los componentes (A) a (D) hasta el 100 % en peso.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se caracterizan, sorprendentemente, por propiedades ignífugas mejoradas frente a masas de moldeo con fibras de vidrio con una longitud media por encima de 220 µm. Gracias a la consecución de la clasificación V-0 de acuerdo con UL 94 se pueden usar los cuerpos de moldeo de las masas de moldeo de acuerdo con la invención para aplicaciones especiales en la industria eléctrica y electrónica.

65

La contracción de procesamiento, isotrópica en comparación con masas de moldeo con longitudes mayores de fibra de vidrio, de las masas de moldeo de acuerdo con la invención y la menor tendencia a la deformación asociada a esto permiten la fabricación de piezas constructivas de gran superficie tales como, por ejemplo, paredes posteriores de carcasas de armarios de distribución o similares o piezas constructivas de diseño complejo de geometría exigente, cuya representación de forma se vea afectada por una contracción muy anisotrópica.

Si en el caso de fibras de vidrio en el marco de la presente invención se habla de una "longitud media", entonces por esto se ha de entender la longitud media (media aritmética) que se haya determinado de acuerdo con el capítulo de la norma ISO 22314:2006(E) con las desviaciones de la norma mencionadas en la descripción. Por tanto, la media aritmética de la longitud de las fibras de vidrio en la masa de moldeo se determina según la forma de proceder indicada en la descripción detallada partiendo de una muestra de la masa de moldeo de poliamida. A este respecto se trata de la longitud media de las fibras de vidrio, tal como están presentes en la masa de moldeo de poliamida, no necesariamente de la longitud media del material de partida de fibra de vidrio. De hecho, otro de los aspectos esenciales de la presente invención es que se puede preparar una masa de moldeo de este tipo también partiendo de fibras de vidrio originalmente de mayor longitud, pero el proceso de procesamiento, en particular el proceso de extrusión, se ajusta de tal manera que la longitud media de las fibras en la masa de moldeo de poliamida resultante o en una pieza de moldeo de poliamida producida a partir de la misma se encuentra en el intervalo reivindicado de 100 - 220 μm .

A este respecto se determina la longitud de la fibra en esencia según la norma internacional ISO 22314:2006. Ya que en presencia de agentes retardantes de llama la incineración predefinida en esta norma (compárese con 6.1, allí incineración según ISO 1172 durante 1,5 horas), no obstante, no conduce siempre a fibras de vidrio expuestas que se puedan medir de forma eficaz con el microscopio de acuerdo con 6.3 de la norma, se tuvo que elegir una forma de proceder ligeramente modificada. Así, en el presente caso, mediante el uso de un disolvente adecuado se disuelven los constituyentes distintos de las fibras de vidrio, en concreto los componentes (A), (C) y (D) de la masa de moldeo de poliamida, tal como se ha definido anteriormente. La determinación de la longitud media de las fibras de vidrio existentes en la masa de moldeo de poliamida se realiza, por tanto, según la norma ISO 22314:2006 con la diferencia de que se emplea, en lugar de la incineración predefinida allí, para la exposición de las fibras de vidrio un disolvente adecuado (compárese con la descripción más detallada en el marco de los ejemplos).

Además, las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan un mejor alargamiento a la rotura que masas de moldeo comparables con fibras de vidrio con una longitud media habitual.

Otra ventaja de las masas de moldeo de acuerdo con la invención radica en su resistencia mejorada a filamento incandescente.

Preferentemente, la poliamida (A) está seleccionada del siguiente grupo compuesto por: PA 6; PA 46; PA 66; PA 66/6; PA 610; PA 612; PA 1010; PA 11; PA 12; PA MXD6 (MXD = meta-xililendiamina); PA MXD10; PA MACM 12; PA PACM 12; PA 6T/6I; PA 6T/66; PA 6T/612; PA 6T/1012; PA 4T; PA 9T; PA 10T; PA 12T; PA 10/6T; PA 6T/6I/66; PA 11/10T; PA 12/10T; PA 610/10T; PA 612/10T; PA 1010/10T; PA 1012/10T; PA 1212/10T; PA 11/10T/12; PA 11/10T/6; PA 12/10T/6; PA 11/10T/10I; PA 11/10T/106; PA 12/10T/10I; PA 12/10T/106; PA MPMDT (PA MPMDT = poliamida a base de una mezcla de hexametilendiamina y 2-metil pentametilendiamina como componente de diamina y ácido tereftálico como componente de diácido); poliamidas cuyo constituyente de diamina PACM (PACM = 4,4'-diaminociclohexilmetano, MACM (MACM = 3,3'-dimetil-4,4'-diaminociclohexilmetano), CHDA (CHDA = ciclohexildiamina) o TMDC (TMDC = 2,2',6,6'-tetrametil-4,4'-metilénbis(ciclohexilamina); y sus mezclas. Se prefieren en particular poliamidas alifáticas, se prefiere en especial la poliamida (A) PA 6 o PA 66 y con la máxima preferencia una aleación de PA 66 y PA 6.

La poliamida (A) está contenida en del 25 a 90 por ciento en peso, preferentemente del 35 al 80 por ciento en peso y con particular preferencia del 45 al 75 por ciento en peso en la composición de acuerdo con la invención.

En otra forma de realización preferente, la composición contiene del 35 al 60 por ciento en peso de PA 66 y del 5 al 15 por ciento en peso de PA 6, estando las indicaciones referidas en cada caso a la masa total, es decir, a la suma de los componentes (A)-(D).

Las poliamidas (A) empleadas presentan preferentemente una viscosidad relativa determinada según la norma ISO 307 (0,5 g de poliamida en 100 ml de ácido fórmico a 25 °C) de 1,80 a 2,30, preferentemente de 1,85 a 2,25 y, de forma particularmente preferente, de 2,05 a 2,20.

De acuerdo con otra forma de realización de la masa de moldeo de poliamida propuesta, en el caso de las fibras de vidrio (B) se trata de fibras con una longitud media en el intervalo de 100 a 220 μm , preferentemente de 120 a 200 μm y con particular preferencia de 135 a 190 μm . A este respecto, por la longitud de la fibra de vidrio (B) se entiende la longitud media que se determina como se describe en la parte experimental. Si se emplean fibras de vidrio con una longitud por debajo de 100 μm , disminuyen demasiado las propiedades mecánicas, las fibras de vidrio con una longitud de más de 220 μm conducen a propiedades ignífugas empeoradas.

A este respecto se pueden emplear fibras de vidrio (B) que se hayan molido previamente para ajustarlas a la longitud que se ha mencionado anteriormente. Además, es posible ajustar la longitud en la etapa de la composición al dosificarse fibras cortas disponibles en el mercado a través de la alimentación de la extrusora y acortándose mediante la cizalla en toda la longitud del procedimiento de la extrusora. Además se pueden componer las fibras de vidrio (B) con el componente A en relación 1 : 1 en una extrusora. A continuación se mezcla el concentrado obtenido de este modo de fibras de vidrio (mezcla madre) con las cantidades necesarias de los componentes A, C y D para alcanzar la relación prevista de mezcla en la extrusora. Se prefiere dosificar la fibra de vidrio a través de la alimentación de la extrusora.

5

10

El diámetro medio de las fibras de vidrio (B) asciende a de 7 a 15 μm , empleándose en particular fibras con superficie de corte transversal circular y/o no circular, siendo en fibras de vidrio planas la relación de dimensión del eje de corte transversal principal a eje de corte transversal secundario en particular $> 2 : 1$, encontrándose preferentemente en el intervalo de $2 : 1$ a $5 : 1$ y, de forma particularmente preferente, en el intervalo de $3 : 1$ a $4,5 : 1$. En una forma de realización preferente, las fibras de vidrio empleadas presentan exclusivamente un corte transversal redondo.

15

Para reforzar las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar también mezclas de fibras de vidrio (B) con corte transversal circular y no circular, predominando preferentemente la parte de fibras de vidrio con corte transversal redondo tal como se ha definido anteriormente, es decir, siendo más del 50 % en peso de la masa total de las fibras.

20

La propia fibra de vidrio (B), independientemente de la forma de la superficie de corte transversal y la longitud de la fibra, puede estar seleccionada a este respecto del grupo de las fibras de vidrio de la clase E, fibras de vidrio de la clase A, fibras de vidrio de la clase C, fibras de vidrio de la clase D, fibras de vidrio de la clase M, fibras de vidrio de la clase S y/o fibras de vidrio de la clase R, prefiriéndose fibras de vidrio de la clase E, fibras de vidrio de la clase R y fibras de vidrio de la clase S.

25

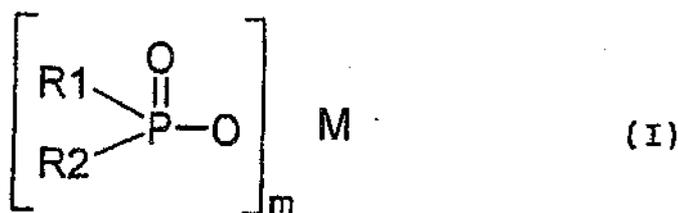
Las fibras de vidrio (B) esta provistas preferentemente de un ensamaje compuesto de poliuretano como formador de película y aminosilano como agente de adherencia.

30

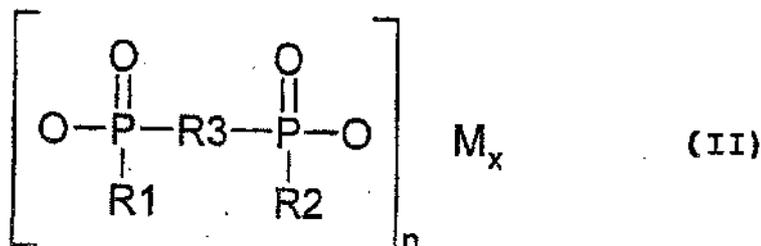
El componente (B) está contenido preferentemente en del 5 al 55 por ciento en peso, de forma particularmente preferente del 10 al 50 por ciento en peso y con especial preferencia del 15 al 40 por ciento en peso en la composición de acuerdo con la invención.

35

Como componente (C) se usan preferentemente sales de ácido fosfínico de fórmula general (I) y/o fórmula (II) y/o sus polímeros, pudiendo ser R1, R2 iguales o distintos y pudiendo ser alquilo C1-C8 lineal o ramificado y/o arilo. R3 puede ser alquileo C1-C10, lineal o ramificado, arileno, alquilarileno o arilalquileo C6-C10. M es un ion de metal del grupo IIa o IIb o IIIa o IIIb del sistema periódico, usándose preferentemente Al, Ba, Ca y Zn. Para m se prefiere 2 o 3, para n, 1 o 3 y para x, 1 o 2.



40



45

Como componente (C) se prefiere en particular el agente retardante de llama comercializado por la empresa Clariant Exolit OP 1230, en cuyo caso se trata de la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico (n.º de CAS 225789-38-8).

El componente (C) está contenido preferentemente en del 5 al 25 por ciento en peso, de forma particularmente preferente del 6 al 23 por ciento en peso y con especial preferencia del 7 al 21 por ciento en peso en la composición de acuerdo con la invención (parte de la cantidad total de los componentes (A)-(D)). Si se añade más del 25 por

ciento en peso del componente (C), las propiedades mecánicas sufren demasiado, por el contrario, por debajo del 5 por ciento en peso ya no se consiguen propiedades ignífugas muy buenas.

Como aditivo o sustancia de adición (D) se pueden emplear componentes seleccionados del grupo compuesto por bolas de vidrio, polvos minerales, estabilizantes UV, estabilizantes térmicos, coadyuvantes de deslizamiento y desmoldeo, agentes de modificación de la resistencia al impacto, colorantes y agentes de marcaje, pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos, absorbedores de IR, antiestáticos, agentes antiapelmazantes, agentes de nucleación, aceleradores de la cristalización, retardantes de la cristalización, aditivos prolongadores de cadena, sinergistas de retardo de llama, aditivos de conductividad, blanqueadores ópticos, aditivos fotocromicos, reticulantes, agentes de intumescencia, polímeros extraños y/o mezclas de los mismos.

Están contenidos aditivos y sustancias de adición (D) preferentemente en del 0,001 al 18 por ciento en peso, de forma particularmente preferente del 0,01 al 10 por ciento en peso y con particular preferencia del 0,1 al 5 por ciento en peso en la composición de acuerdo con la invención.

En una forma de realización preferente, la composición está completamente exenta de melamina, cianuratos de melamina y otros derivados de la melamina.

Una masa de moldeo de poliamida particularmente preferente está compuesta por

- (A1) del 5 al 40 % en peso de PA 6
- (A2) del 35 al 55 % en peso de PA 66
- (B) del 15 al 40 % en peso de fibras de vidrio con una longitud media de 135 a 200 μm ,
- (C) del 5 al 25 % en peso de al menos una sal de ácido fosfínico y/o una sal de ácido difosfínico,
- (D) del 0,01 al 5 % en peso de al menos un aditivo,

complementándose los componentes (A) a (D) hasta el 100 % en peso.

En una forma de realización preferente, las masas de moldeo de poliamida presentan un índice de inflamabilidad de filamento incandescente (GWFI), determinado como se describe en la parte experimental, de al menos 850 °C, preferentemente al menos 900 °C y con particular preferencia 960 °C. En otra forma de realización preferente, las masas de moldeo de poliamida presentan un alargamiento a la rotura, determinado como se describe en la parte experimental, de más del 3,5 %, preferentemente más del 4,0 % y con particular preferencia más del 5,0 %.

En otra forma de realización preferente se clasifican las masas de moldeo de poliamida de acuerdo con UL 94 con un grosor de pared de la probeta de 1,6 mm, preferentemente de 3,2, como V-0.

En otra forma de realización preferente, las masas de moldeo de poliamida presentan una relación de la contracción de inyección lineal en dirección longitudinal a la contracción de inyección lineal en dirección transversal mayor de 0,40 y, de forma particularmente preferente, mayor de 0,50.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tales masas de moldeo de poliamida. Se puede llevar a cabo un procedimiento de este tipo al agruparse y mezclarse entre sí los constituyentes (A)-(D), dado el caso paso a paso, por ejemplo, en una extrusora, empleándose entonces ya como material de partida fibras de vidrio con una longitud media en el intervalo de 100-220 μm . De acuerdo con una forma de realización preferente, no obstante, el procedimiento está caracterizado por que la longitud de las fibras de vidrio en la masa de moldeo de poliamida resultante se ajusta mediante una correspondiente conducción del proceso de mezcla, es decir, durante la mezcla se rompen las fibras de vidrio y, con ello, se acortan. En otras palabras, un procedimiento preferente de este tipo está caracterizado por que se ajusta la longitud de las fibras de vidrio en el intervalo reivindicado de 100-220 μm en la formación de la composición, en particular se ajusta por ejemplo mediante puesta en contacto de las fibras de vidrio todavía no acortadas con los elementos de amasado de la extrusora mediante adición de las fibras de vidrio a través de la alimentación de la extrusora. A diferencia de la adición habitual de fibras de vidrio a través de la extrusora lateral a la masa fundida de plástico con tratamiento cuidadoso de las fibras de vidrio mediante los siguientes elementos de amasado, mezcla y transporte, que da como resultado una longitud media de fibra de vidrio de más de 220 μm , en la adición de las fibras de vidrio junto con el granulado de plástico en la alimentación, como consecuencia del tratamiento de las fibras de vidrio, se puede conseguir en toda la longitud de procedimiento de la extrusora, mediante selección y disposición adecuadas de elementos de amasado y retención de intensa cizalla, una longitud media de fibra de vidrio inferior a 200 μm , incluso con el uso de un material de partida de mayor longitud de las fibras de vidrio. Dentro de la zona de plastificación compuesta por elementos de amasado dispersivos y cerrada por un elemento de retención, donde existe contacto mecánico de las fibras de vidrio con el granulado de plástico que todavía no se ha fundido en la zona de alimentación delante de la plastificación, se garantiza un acortamiento eficaz de las fibras de vidrio.

Habitualmente, los elementos de amasado están dispuestos en una zona del tornillo sin fin de la extrusora que se encuentra entre la zona de alimentación y el suministro lateral, es decir, en la zona de la extrusora en la que se funde el granulado de plástico.

5 En otra forma de realización se usa un tornillo sin fin de extrusora que está configurado de tal manera que están introducidos detrás de la alimentación lateral bloques de amasado y elementos de mezcla. En este caso se garantiza también en la adición de las fibras de vidrio a través de la alimentación lateral una distribución de longitud media de las fibras de vidrio de 100 a 200 µm. Entonces, los bloques de amasado y elementos de mezcla deben estar configurados a lo largo de una zona más amplia del tornillo sin fin, ya que se realiza un acortamiento menos eficaz de las fibras de vidrio que cuando están dispuestos los elementos de amasado en la zona de fusión.

Preferentemente se usan extrusoras de dos árboles que giran en el mismo sentido o en sentido contrario.

10 En una forma de realización particularmente preferente, la masa de moldeo de poliamida no reforzada (A), dado el caso ya mezclada con los componentes (C) y/o (D), se dispone en una extrusora y las fibras de vidrio añadidas todavía no acortadas se ponen en contacto con al menos un elemento de amasado y al menos uno de retención del tornillo sin fin de la extrusora.

15 La invención se refiere también al uso de fibras de vidrio con una longitud media de 100 a 220 µm. A este respecto se puede proceder de tal manera que se emplean ya fibras con una longitud media de este tipo como material de partida en la preparación de la masa de moldeo de poliamida o se pueden emplear fibras de vidrio de mayor longitud y las mismas, después, en el proceso de fabricación (en concreto por norma general en la extrusora) en contacto con la matriz se pueden acortar a esta longitud media. A este respecto es decisivo que en la pieza de moldeo resultante o en la masa de moldeo de poliamida resultante exista una longitud media, determinada según el método descrito anteriormente y en la parte experimental. A este respecto, las fibras de vidrio se emplean en combinación con al menos una sal de ácido fosfínico y/o una sal de ácido difosfínico para la preparación de masas de moldeo de poliamida/piezas del moldeo con retardo de llama, de forma preferente se clasifican las mismas de acuerdo con IEC 60695-11-10 de (UL94) con un grosor de pared de 1,6 y 3,2 mm como V-0.

25 Además, la presente invención se refiere a cuerpos de moldeo que se producen mediante el uso de tales masas de moldeo de poliamida.

30 Además, la invención se refiere a usos de piezas de moldeo que están compuestas al menos en parte de tales masas de moldeo de poliamida.

35 En el campo de la electricidad/electrónica, tales usos son, por ejemplo, piezas de placas de circuitos impresos, carcasas, láminas, líneas, conmutadores, distribuidores, relés, resistores, condensadores, bobinas, lámparas, diodos, LED, transistores, conectores, reguladores, memorias y sensores.

40 Además, las masas de moldeo de acuerdo con la invención, a causa de su contracción de procesamiento isotrópica y la menor tendencia a deformación asociada a esto se usan para piezas constructivas de gran superficie tales como, por ejemplo, paredes posteriores de carcasa de armarios de distribución y similares o piezas constructivas de diseño complejo con una geometría exigente.

Están indicadas otras formas de realización en las reivindicaciones dependientes.

Descripción de formas de realización preferentes

45 Los materiales indicados en la Tabla 1 se han empleado en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

Tabla 1: materiales empleados.

| Sustancia | Nombre comercial | Proveedor | Viscosidad rel. ^{a)} | Contenido de H ₂ O [% en peso] |
|------------------------------|------------------|----------------------|-------------------------------|---|
| PA 66 | Radipol A45 | Radici (IT) | 2,05 | 0,2 |
| PA 6 | Domamid 27 | Domo Caproleuna (DE) | 2,07 | 0,04 |
| Antioxidante | Irganox 1098 ED | BASF (DE) | - | - |
| Estearato de Ca | Ligastar CA 800 | Greven (DE) | - | - |
| Agente retardante de llama 1 | Exolit OP 1230 | Clariant (DE) | - | - |
| Agente retardante de llama 2 | Melapur MC 50 | BASF (DE) | - | - |
| Fibras de vidrio | OCV 995 EC10-4.5 | OCV (FR) | - | - |

a) determinado su ISO 307 (0,5 g de poliamida en 100 ml de ácido fórmico a 25 °C), cálculo de la viscosidad relativa (VR) según VR = t/t₀ basándose en la sección 11 de la norma.

Instrucción para la composición:

5 Las masas de moldeo para los Ejemplos de acuerdo con la invención B1, B2 y B3 así como para los Ejemplos Comparativos VB1, VB2 y VB3 se prepararon en una extrusora de dos árboles de la empresa Berstorff Tipo ZE 40Ax33D UT. Se compusieron las partes de cantidad indicadas en la Tabla 2 de las sustancias de partida en porcentaje en peso (% en peso) en relación con el 100 % en peso de toda la masa de moldeo en la extrusora de dos árboles. Para los Ejemplos de acuerdo con la invención B1, B2, B3 y el Ejemplo Comparativo VB4 se molieron las fibras de vidrio mediante dosificación en la alimentación de la extrusora, estas fibras de vidrio se denominan en la Tabla 2 fibras de vidrio A. Por el contrario, en los Ejemplos Comparativos VB1, VB2 y VB3 se añadieron las fibras de vidrio a través de la extrusora lateral de la extrusora, estas fibras de vidrio se denominan en la Tabla 2 fibras de vidrio B. A partir del granulado obtenido se inyectaron probetas en las que se determinaron las propiedades indicadas en la Tabla 2.

Tabla 2: Composición y propiedades de los ejemplos:

| Composición | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 | VB1 | VB2 | VB3 | VB4 |
|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PA 66 | 50,0 | 43,64 | 39,64 | 57,96 | 38,04 | 50,0 | 43,64 | 39,64 | 43,64 |
| PA 6 | 12,5 | 10,91 | 9,91 | 14,49 | 9,51 | 12,5 | 10,91 | 9,91 | 10,91 |
| Antioxidante | 0,3 | 0,25 | 0,25 | 0,35 | 0,25 | 0,3 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Estearato de Ca | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Agente retardante de llama 1 | 7,0 | 15,0 | 20,0 | 12,0 | 12,0 | 7,0 | 15,0 | 20,0 | - |
| Agente retardante de llama 2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 15 |
| Fibra de vidrio A | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 15 | 40 | - | - | - | 30,0 |
| Distribución de longitud [μm] ^{a)} | 180 | 178 | 182 | 185 | 174 | - | - | - | 187 |
| Fibra de vidrio B | - | - | - | - | - | 30,0 | 30,0 | 30,0 | - |
| Distribución de longitud [μm] ^{a)} | - | - | - | - | - | 357 | 360 | 354 | - |
| Propiedades | | | | | | | | | |
| Alargamiento a la rotura [%] | 8,2 | 6,0 | 5,0 | 8,5 | 5,1 | 3,5 | 3,3 | 3,4 | 3,0 |
| Resistencia al impacto Charpy [kJ/m ²] | 64 | 50 | 46 | 54 | 56 | 71 | 56 | 49 | 30 |
| Contracción de inyección lineal longitudinal (S _{Mp}) [%] | - | 0,35 | - | 0,55 | - | - | 0,20 | - | 0,50 |
| Contracción de inyección lineal transversal (S _{Mn}) [%] | - | 0,55 | - | 0,70 | - | - | 0,65 | - | 0,80 |
| Relación de contracción S _{Mp} /S _{Mn} | | 0,64 | | 0,79 | | | 0,31 | | 0,63 |
| UL 94 (1,6 mm), 48 h CN | V-1 | V-1 | V-1 | V-0 | V-1 | n. c. | n. c. | n. c. | V-2 |
| UL 94 (1,6 mm), 7 días, 70 °C | V-2 | V-1 | V-1 | V-0 | V-1 | n. c. | n. c. | n. c. | V-2 |
| UL 94 (1,6 mm), clasificación | V-2 | V-1 | V-1 | V-0 | V-1 | n. c. | n. c. | n. c. | V-2 |
| UL 94 (3,2 mm), 48 h CN | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | n. c. | n. c. | n. c. | V-2 |
| UL 94 (3,2 mm), 7 días, 70 °C | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | n. c. | n. c. | n. c. | V-2 |
| UL 94 (3,2 mm), clasificación | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | n. c. | n. c. | n. c. | V-2 |
| GWFI (1,6 mm) [°C] | 960 | 900 | 900 | 960 | 900 | <750 | 750 | 800 | 850 |
| n. c.: ninguna clasificación según IEC 60695-11-10, CN: clima normal, a) se indica el valor medio (media aritmética). | | | | | | | | | |

15

Normas para la determinación de los datos mecánicos

Los datos mecánicos indicados en la Tabla 2 se determinaron según las siguientes normas.

20

Alargamiento a la rotura:

ISO 527 con una velocidad de tracción de 5 mm/min
Barra de tracción ISO, norma: ISO 3167, tipo A, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C.

25

Resistencia al impacto Charpy:

ISO 179-2/1eU (resistencia al impacto Charpy)

Barra de impacto ISO, norma: ISO 179-1, tipo 1, 80 x 10 x 4 mm, temperatura 23 °C.

5

Norma para la determinación de la contracción de procesamiento:

ISO 294-4, placas ISO tipo D2 según ISO 294-3, 60 x 60 x 2 mm.

10

Instrucción para la determinación de la distribución de longitud de fibra de vidrio

1,5 g de la muestra se pusieron en 25 ml de una mezcla de trifluoroetanol y cloroformo (3 partes de volumen de trifluoroetanol, 2 partes de volumen de cloroformo), se dejaron reposar durante 14 horas a 22 °C y a continuación se trataron con ultrasonidos durante 30 minutos. Los constituyentes solubles se separaron junto con el disolvente mediante filtración a través de una frita de vidrio G2. Los restos que habían permanecido en la frita de vidrio se traspasaron en seco sobre un portaobjetos. Se determinó la distribución de la longitud de fibra de vidrio de acuerdo con el capítulo 6.2 a 6.4 de la norma ISO 22314:2006(E) con un aumento de 125. La medición se llevó a cabo en 3 imágenes con, cada una, 200 fibras.

15

20

Instrucción para la determinación de las propiedades ignífugas

Se determinaron las propiedades ignífugas en el ensayo de incendio vertical de acuerdo con IEC 60695-11-10 (UL94) en probetas con los grosores de pared indicados en la Tabla 2. Las probetas se almacenaron antes del ensayo durante 48 horas en el clima normal (23 °C, 50 % de humedad relativa del aire) o durante 7 días a 70 °C.

25

Instrucción para la determinación del GWFI (*glow wire flammability index*)

Se determinó la resistencia a filamento incandescente mediante ensayo con el filamento incandescente para la inflamabilidad de materiales de acuerdo con IEC 60695-2-12 en placas cuadradas con 100 mm de longitud lateral y los grosores de pared indicados en la Tabla 2. Las probetas se almacenaron antes del ensayo durante 48 horas en el clima normal (23 °C, 50 % de humedad relativa del aire).

30

35

La comparación de los Ejemplos de acuerdo con la invención B1 a B3 con los Ejemplos Comparativos VB1 a VB3 muestra expresamente que mediante el uso de las fibras de vidrio de acuerdo con la invención con una longitud media de 100 a 220 µm, se obtienen propiedades ignífugas claramente mejores que con el uso de fibras de vidrio convencionales. Mientras que con los Ejemplos Comparativos no se consigue en absoluto una clase de protección contra incendios según IEC 60695-11-10 (UL94), esto se consigue con las fibras de vidrio de acuerdo con la invención ya con el empleo de solo el 7 por ciento en peso del agente retardante de llama. La comparación del Ejemplo de acuerdo con la invención B2 con el Ejemplo comparativo VB4 muestra que el uso de las fibras de vidrio de acuerdo con la invención con un agente retardante de llama a base de cianurato de melamina conduce a valores inequívocamente en esencia peores que con los agentes retardantes de llama de acuerdo con la invención (C). Por tanto, existe una correlación entre el agente retardante de llama seleccionado y las fibras seleccionadas. Sorprendentemente, solo la combinación hallada por los inventores de las características (B) fibras de vidrio con una longitud media de 100 a 220 µm y (C) una sal de ácido fosfínico y/o ácido difosfínico proporciona masas de moldeo de poliamida con propiedades ignífugas excelentes.

40

45

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo de poliamida con la siguiente composición,

- 5 (A) del 25 al 90 % en peso de al menos una poliamida,
 (B) del 5 al 60 % en peso de fibras de vidrio, ascendiendo la media aritmética de su longitud en la masa de moldeo de poliamida a de 100 a 220 μm ,
 (C) del 5 al 25 % en peso de al menos una sal de ácido fosfínico y/o una sal de ácido difosfínico,
 (D) del 0 al 20 % en peso de al menos un aditivo,

10

complementándose los componentes (A) a (D) hasta el 100 % en peso.

2. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** en el caso del componente (A) se trata de al menos uno o de una mezcla de los sistemas seleccionados del siguiente grupo: PA 6; PA 46; PA 66; PA 66/6; PA 610; PA 612; PA 1010; PA 11; PA 12; PA MXD6; PA MXD10; PA MACM 12; PA PACM 12; PA 6T/6I; PA 6T/66; PA 6T/612; PA 6T/1012; PA 4T; PA 9T; PA 10T; PA 12T; PA 10/6T; PA 6T/6I/66; PA 11/10T; PA 12/10T; PA 610/10T; PA 612/10T; PA 1010/10T; PA 1012/10T; PA 1212/10T; PA 11/10T/12; PA 11/10T/6; PA 12/10T/6; PA 11/10T/10I; PA 11/10T/106; PA 12/10T/10I; PA 12/10T/106; poliamidas a base de una mezcla de hexametildiamina y 2-metil pentametildiamina como componente de diamina y ácido tereftálico como componente de diácido; poliamidas cuyo constituyente de diamina es 4,4'-diaminociclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminociclohexilmetano, ciclohexildiamina o 2,2',6,6'-tetrametil-4,4'-metilenbis(ciclohexilamina); prefiriéndose PA 6, PA 66 y mezclas de las mismas.

15

20

3. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** se clasifica como V-0 la masa de moldeo de acuerdo con IEC 60695-11-10 (UL94) con un espesor de pared de la probeta de 1,6 mm y/o 3,2 mm.

25

4. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el al menos un aditivo está seleccionado del grupo compuesto por: bolas de vidrio, polvos minerales, estabilizantes UV, estabilizantes térmicos, coadyuvantes de deslizamiento y desmoldeo, agentes de modificación de la resistencia al impacto, colorantes y agentes de marcaje, pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos, absorbedores de IR, antiestáticos, agentes antiapelmazantes, agentes de nucleación, aceleradores de la cristalización, retardantes de la cristalización, aditivos prolongadores de cadena, aditivos de conductividad, blanqueadores ópticos, aditivos fotocromáticos, reticulantes, agentes de intumescencia, polímeros extraños y/o mezclas de los mismos.

30

35

5. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el alargamiento a la rotura, determinado según la norma ISO 527, asciende a más del 3,5 %, preferentemente a más del 4,0 % y, de forma particularmente preferente, a más del 5,0 %.

40

6. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la parte de fibras de vidrio (B) asciende a del 5 al 55 % en peso, preferentemente a del 10 al 50 % en peso y, de forma particularmente preferente, a del 15 al 40 % en peso, en cada caso, en relación con la masa total referida a la masa total de los componentes (A) a (D).

45

7. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la parte de al menos una sal de ácido fosfínico y/o de sal de ácido difosfínico del componente (C) en toda la masa de moldeo de poliamida asciende a del 5 al 22 % en peso, preferentemente a del 6 al 23 % en peso y, de forma particularmente preferente, a del 7 al 21 % en peso.

50

8. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la parte del al menos un aditivo asciende a del 0,001 al 18 % en peso, preferentemente a del 0,01 al 10 % en peso y, de forma particularmente preferente, a del 0,1 al 5 % en peso.

55

9. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** las fibras de vidrio presentan un corte transversal redondo.

10. Masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** las masas de moldeo presentan un GWFI, determinado según IEC 60695-2-12, de al menos 850 °C, preferentemente de al menos 900 °C y, de forma particularmente preferente, 960 °C.

60

11. Una masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente (A) está compuesto exclusivamente a partir de

- (A1) del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 15 % en peso, de PA 6,
 (A2) del 35 al 55 % en peso de PA 66;

65

y/o

por que el componente (B) en la masa de moldeo de poliamida está presente en una parte en el intervalo del 15 al 40 % en peso, preferentemente en el intervalo del 25 al 35 % en peso, encontrándose la media aritmética de la longitud de las fibras de vidrio (B) en el intervalo de 135 a 200 μm , de forma particularmente preferente 150-200 μm ,

5 y/o

por que el componente (C) está presente en una parte en el intervalo del 5 al 25 % en peso,

y/o

por que el componente (D) está presente en la masa de moldeo de poliamida en una parte en el intervalo del 0,01 al 5 % en peso,

10

complementándose los componentes (A) a (D) hasta el 100 % en peso.

12. Procedimiento para la preparación de una masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** la poliamida (A), dado el caso ya mezclada con los componentes (C) y/o (D), se dispone en una extrusora y se añaden fibras de vidrio con una longitud que es mayor que la longitud en la masa de moldeo de poliamida resultante y, en la media aritmética, en particular es mayor de 220 μm o incluso 250 μm , consiguiéndose esto, preferentemente, al ponerse las fibras de vidrio en la extrusora en contacto con al menos un elemento de amasado y al menos un elemento de retención del tornillo sin fin de la extrusora.

15

13. Cuerpo de moldeo que se compone, al menos por zonas, de una masa de moldeo de poliamida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, preferentemente en forma de una pieza constructiva para el campo de la electricidad/electrónica, particularmente piezas de placas de circuitos impresos, carcasas, láminas, líneas, conmutadores, distribuidores, relés, resistores, condensadores, bobinas, lámparas, diodos, LED, transistores, conectores, reguladores, memorias y sensores, en forma de piezas constructivas de gran superficie, particularmente de piezas de carcasa para armarios de distribución y piezas constructivas de diseño complejo de geometría exigente.

20

25

14. Cuerpo de moldeo de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** su espesor de pared asciende a más de 1 mm, preferentemente a más de 1,5 mm y, de forma particularmente preferente, a más de 3 mm, no superando con particular preferencia el espesor los 10 mm.

30

15. Uso de fibras de vidrio con una media aritmética de la longitud de 100 a 220 μm , en combinación con al menos una sal de ácido fosfínico y/o una sal de ácido difosfínico para la preparación de masas de moldeo de poliamida y/o piezas de moldeo con retardo de llama o uso de fibras de vidrio con una media aritmética de la longitud de más de 220 μm , en combinación con al menos una sal de ácido fosfínico y/o una sal de ácido difosfínico para la preparación de masas de moldeo de poliamida y/o piezas de moldeo con retardo de llama, ajustándose el proceso de preparación para la masa de moldeo de poliamida/pieza de moldeo de tal manera que en la masa de moldeo de poliamida/pieza de moldeo resultante, las fibras de vidrio presentan una media aritmética de la longitud en el intervalo de 100-220 μm , estando clasificada la masa de moldeo de poliamida/pieza de moldeo preferentemente de acuerdo con IEC 60695-11-10 de (UL94) como V-0.

35