

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 053**

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 12182022 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** EP 2703436

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PFLEGHAR, MARK;
STÖPPELMANN, GEORG;
HARDER, PHILIPP y
LAMBERTS, NIKOLAI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 621 053 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 de moldeo de poliamida y su uso

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas reforzadas con la ayuda de fibras de vidrio así como de cargas en partículas, especialmente masas de moldeo de poliamida así como componentes producidos a partir de estas. Específicamente, la invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas, especialmente masas de moldeo de poliamida con propiedades mecánicas mejoradas. Esto se consigue por una combinación de plásticos termoplásticos, especialmente poliamida, cargas en partículas así como fibras de vidrio de alta resistencia que se componen fundamentalmente de dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de magnesio. Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se usan para la producción de cualquier cuerpo de moldeo/componente, producto semielaborado o pieza prefabricada.

15 **Estado de la técnica**

Las poliamidas están muy extendidas como elementos estructurales para el área interior y exterior, lo cual está atribuido a las excelentes propiedades mecánicas. Se puede conseguir una mejora de las propiedades mecánicas, como resistencia y rigidez, especialmente por la adición de sustancias de refuerzo en forma de fibras, por ejemplo, fibras de vidrio. En muchos casos, además de las fibras de vidrio también se usan otras cargas en forma de partículas, ya sea para teñir las masas de moldeo mediante pigmentos inorgánicos o para efectuar otras modificaciones de propiedades específicas. Sin embargo, por regla general, por la adición de cargas en partículas a las masas de moldeo reforzadas con fibras de vidrio se empeora considerablemente las propiedades mecánicas, especialmente se reduce la resistencia a la rotura, el alargamiento de rotura así como la resistencia al impacto. Esto tiene la consecuencia de que junto con fibras de vidrio no pueden utilizarse ningún contenido o solo pequeños contenidos de cargas en partículas cuando la resistencia a la rotura así como la resistencia al impacto se consideran parámetros críticos para la pieza moldeada. Por una parte, así, la adición de cargas en partículas a masas de moldeo reforzadas con fibra de vidrio provoca la pigmentación o funcionalidad deseadas pero, por otra parte, da como resultado un empeoramiento en cuanto a las propiedades mecánicas, como la resistencia a la rotura y la tenacidad.

En el caso del refuerzo de masas de moldeo de poliamida por fibras de vidrio, se emplean prácticamente de manera exclusiva denominadas fibras de vidrio E con sección transversal redonda. De acuerdo con la norma ASTM D578-00, las fibras de vidrio E constan 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. Las fibras de vidrio E tienen una densidad de 2,54 - 2,62 g/cm³, un módulo de elasticidad en 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 en fibras individuales con un diámetro de 10 µm y una longitud de 12,7 mm a 23 °C y una humedad atmosférica relativa del 50 %.

Si se exigen requisitos aumentados en las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia al impacto o la denominada resistencia al cizallamiento y aparte de eso en la deformación, las fibras de vidrio E con sección transversal no circular, denominadas fibras de vidrio planas, ofrecen una posible solución al problema. Se conocen tales fibras de vidrio planas que presentan una relación axial de los ejes de sección transversal en el intervalo de 2 a 4. Se espera que por otra optimización de la geometría de sección transversal a través de esta relación axial solo se consiga otra pequeña mejora de las propiedades mecánicas y de la deformación.

Por el documento EP 1 882 719 se conoce una masa de moldeo de poliamida, que comprende al menos una poliamida transparente en un porcentaje del 40-79 % en peso, al menos un material de refuerzo en un porcentaje del 15-49 % en peso, una carga en partículas en un porcentaje del 6-30 % en peso y al menos otro aditivo en forma de un oligómero de poliamida.

Descripción de la invención

55 De manera correspondiente, entre otras cosas, el objetivo de la presente invención es poner a disposición masas de moldeo termoplásticas mejoradas reforzadas con la ayuda de fibras de vidrio así como de cargas en partículas, especialmente masas de moldeo de poliamida así como componentes producidos a partir de estas.

60 Este objetivo se consigue por las masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 así como por componentes producidos a base de tales masas de moldeo.

Si se consideran fibras de vidrio con sección transversal y diámetro idénticos, entonces se pueden conseguir mejoras solo por otras composiciones de la materia prima de vidrio por la que se mejoran la resistencia, alargamiento o rigidez de los filamentos de vidrio. Ejemplos son fibras de vidrio S, que actualmente se usan casi exclusivamente en forma de fibras para hilar (fibras sin fin) para finalidades de uso militares, que son superiores a las fibras de vidrio E en cuanto a las propiedades de filamentos de vidrio. De acuerdo con el ASM Handbook, Vol. 21: Composites (#06781G), las fibras

- de vidrio S poseen, en comparación con las fibras de vidrio E, un 12 % más de rigidez, un 25 % más de resistencia a la rotura y un 20 % más de alargamiento de rotura. Sin embargo, investigaciones con masas de moldeo de poliamida reforzadas con fibras de vidrio S muestran que estas ventajas en cuestión de las fibras de vidrio en sí no pueden aplicarse o solo pueden aplicarse hasta muy cierto punto sobre las masas de moldeo de poliamida reforzadas con fibra
- 5 de vidrio, incluso cuando se ha optimizado el encolante para estas masas de moldeo. En muchos compuestos que no contienen ninguna carga en partículas, la fibra de vidrio E con sección transversal redonda o plana es superior incluso a la fibra de vidrio S de alto rendimiento.
- Sin embargo, sorprendentemente, ahora se muestra que es posible poner a disposición masas de moldeo de poliamida que, además de fibras de vidrio, contienen cargas en partículas, con las que pueden producirse cuerpos moldeados con buenas propiedades mecánicas, especialmente con gran rigidez, gran resistencia a la rotura y buena resistencia al impacto y que no presentan las desventajas anteriormente descritas del estado de la técnica.
- 10 Concretamente, la presente invención se refiere a una masa de moldeo de manera preferente principalmente a base de poliamida con gran rigidez, resistencia a la rotura y resistencia al impacto que consta de:
- 15 (A) del 20-88 % en peso de plástico termoplástico. A este respecto, este componente termoplástico (A) está compuesto preferentemente de poliamida (A1) con la condición de que hasta el 40 %, preferentemente hasta el 20 %, hasta el 10 % o hasta el 5 % (ahora en cada caso con respecto al porcentaje en peso del componente total (A) en la masa de moldeo), de la poliamida (A1) puede estar reemplazado por un plástico termoplástico (A2) no a base de poliamida;
- 20 (B) del 10 - 70 % en peso de agregados fibrosos, sobre todo exclusivamente compuesto de los siguientes componentes (B1), (B2) y (B3);
- 25 (B1) del 10 - 70 % en peso de fibras de vidrio de alta resistencia, que están compuestas fundamentalmente de los componentes dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de magnesio, que presentan un contenido de óxido de magnesio de al menos el 5 % en peso y un contenido de óxido de calcio de como máximo el 10 % en peso, más preferentemente de como máximo el 5 % en peso, o mezclas de los mismos;
- 30 (B2) del 0 - 20 % en peso de otras fibras de vidrio distintas a las fibras de vidrio del componente (B1), preferentemente aquellas que están compuestas fundamentalmente de los componentes dióxido de silicio, óxido de calcio y óxido de aluminio y más preferentemente además la relación en peso de $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es menor que 2,7, preferentemente menor de 2,5 y especialmente entre 2,1 y 2,4;
- 35 (B3) del 0-20 % en peso de otros agregados fibrosos distintos de las fibras de los componentes (B1) y (B2), más preferentemente seleccionados del grupo: fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de aramida, nanotubos;
- (C) del 2-40 % en peso de carga en partículas;
- (D) del 0-2 % en peso de aditivos;
- 40 constituyendo la suma de (A) - (D) el 100 % en peso.
- A este respecto, el componente (A) es preferentemente un plástico termoplástico seleccionado del siguiente grupo: poliamida, policarbonato, poliestireno, polimetilmetacrilato, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-estireno, poliolefina, polioximetileno, poliéster, especialmente tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, polisulfona (especialmente del tipo PSU, PESU, PPSU), éter de polifenileno, sulfuro de polifenileno, óxido de polifenileno, polímeros cristalinos líquidos, polietercetona, polieteretercetona, poliiimida, poliamidimida, poliesterimida, polieteramida, poliesteramida, polieteresteramida, poliuretano (especialmente del tipo TPU, PUR), polisiloxano, poliacrilato, polimetacrilato así como mezclas o copolímeros a base de tales sistemas. A este respecto, tales sistemas pueden utilizarse además preferentemente en combinación con los modificadores de resistencia al impacto indicados y expuestos en (A2).
- 50 A este respecto, preferentemente, el porcentaje de componente (A) se encuentra en el intervalo del 25-82 % en peso, preferentemente en el intervalo del 30-77 % en peso.
- El porcentaje de componente (B1) se encuentra preferentemente en el intervalo del 15-65 % en peso, preferentemente en el intervalo del 20-60 % en peso.
- 55 El porcentaje de componente (C) se encuentra preferentemente en el intervalo del 3-25 % en peso, preferentemente en el intervalo del 3-15 % en peso.
- 60 Como se ha explicado, la masa de moldeo, respectivamente su componente (A), preferentemente en cuanto al punto principal, es decir, preferentemente en cuanto a más del 60 % con respecto a la matriz de plástico, consta de poliamida. En otras palabras, la relación de (A1) respecto a (A2) es preferentemente en cada caso $>1,5$, preferentemente >2 , más preferentemente >5 .
- 65 El otro plástico termoplástico (componente A2), que puede estar presente asimismo en forma de una mezcla con el componente de poliamida (A1), está seleccionado preferentemente del grupo que consta de: policarbonato,

poliestireno, polimetilmetacrilato, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-estireno, poliolefina, polioximetileno, poliéster, especialmente tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, polisulfona (especialmente del tipo PSU, PESU, PPSU), éter de polifenileno, sulfuro de polifenileno, óxido de polifenileno, polímeros cristalinos líquidos, polietercetona, polieteretercetona, poliimida, poliamidimida, poliesterimida, polieteramida, poliesteramida, polieteresteramida, poliuretano (especialmente del tipo TPU, PUR), polisiloxano, poliacrilato, polimetacrilato así como mezclas o copolímeros a base de tales sistemas.

En otra forma de realización, la masa de moldeo de acuerdo con la invención contiene como componente (A2) hasta el 40 % en peso de uno o varios modificadores de resistencia al impacto (MRI). Se prefiere una concentración de MRI en el intervalo entre el 5 y el 40 % en peso, especialmente del 7-30 % en peso. El modificador de resistencia al impacto puede ser un caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, poliisobutileno, un copolímero del butadieno y/o isopreno con estireno o derivados de estireno y otros comonómeros, un copolímero hidrogenado y/o un copolímero que está producido por injerto o copolimerización con anhídridos de ácido, ácido (met)acrílico y sus ésteres. El modificador de resistencia al impacto (A2) también puede ser un caucho de injerto con un núcleo elastómero reticulado que consta de butadieno, isopreno o acrilatos de alquilo y tiene una envoltura de injerto de poliestireno, un homo- y copolímero polar o no polar como caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-propileno-dieno y caucho de etileno-octeno o caucho de etileno-acetato de vinilo o un homo- y copolímero de olefina polar o no polar, que está producido por injerto o copolimerización con anhídridos de ácido, ácido (met)acrílico y sus ésteres. El modificador de resistencia al impacto (A2) también puede ser un copolímero funcionalizado de ácido carboxílico 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, incluidos tales copolímeros en los que los grupos ácido están neutralizados parcialmente con iones metálicos.

Modificadores de resistencia al impacto preferentes del componente (A2) a base de monómeros de estireno (estireno y derivados de estireno) y otros monómeros vinilaromáticos son copolímeros en bloque conformados de compuestos alquenilaromáticos y un dieno conjugado, así como copolímeros en bloque hidrogenados de un compuesto alquenilaromático y dienos conjugados o combinaciones de estos tipos de MRI. El copolímero en bloque contiene al menos un bloque derivado de un compuesto alquenilaromático (A) y al menos un bloque derivado de un dieno conjugado (B). En el caso de copolímeros en bloque hidrogenados, se redujo por hidrogenación el porcentaje de enlaces dobles carbono-carbono insaturados. Como copolímeros en bloque son adecuados copolímeros en dos, tres, cuatro y múltiples bloques con estructura lineal. Sin embargo, pueden utilizarse asimismo estructuras ramificadas y en forma de estrella. Se obtienen copolímeros en bloque ramificados de manera conocida, por ejemplo, por reacciones de injerto de «ramificaciones laterales» poliméricas a una cadena principal polimérica. Como monómeros alquenilaromáticos también pueden usarse, además de o mezclado con estireno, monómeros vinilaromáticos que están sustituidos en el anillo aromático y/o en el enlace doble C=C con restos de hidrocarburo C1-20 o átomos de halógeno.

Ejemplos de monómeros alquenilaromáticos son estireno, p-metilestireno, α-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, viniltolueno, 1,2-difeniletileno, 1,1-difeniletileno, vinilxilenos, viniltoluenos, vinilnaftalinas, divinilbencenos, bromoestirenos, cloroestirenos, así como combinaciones de los mismos. Se prefieren estireno, p-metilestireno, alfa-metilestireno y vinilnaftalina.

Preferentemente, se usan estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, viniltolueno, 1,2-difeniletileno, 1,1-difeniletileno o sus mezclas. Más preferentemente, se utiliza estireno. Sin embargo, también pueden usarse alquilnaftalinas.

Como monómeros de dieno se consideran, 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. Resultan preferentes 1,3-butadieno e isopreno, especialmente 1,3-butadieno (denominado en lo sucesivo de manera abreviada butadieno).

Preferentemente, como monómero alquenilaromático se usa estireno y como monómero de dieno se usa butadieno, es decir, resulta preferente el copolímero en bloque estireno-butadieno. Por regla general, los copolímeros en bloque se producen de manera conocida en sí por polimerización aniónica. Además, pueden utilizarse conjuntamente otros comonómeros de manera adicional a los monómeros de estireno y de dieno. El porcentaje de comonómeros asciende preferentemente del 0 al 50, más preferentemente del 0 al 30 y especialmente del 0 al 15 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros utilizados. Comonómeros adecuados son, por ejemplo, acrilatos, especialmente alquilacrilatos C1-12 como n-butilacrilato o 2-etilhexilacrilato, y los correspondientes metacrilatos, especialmente alquilmetacrilatos C1-12 como metilmetacrilato (MMA). Otros comonómeros posibles son (met)acrilonitrilo, glicidil(met)acrilato, vinilmetiléter, éteres de dialilo y de divinilo de alcoholes bifuncionales, divinilbenceno y acetato de vinilo.

Adicionalmente al dieno conjugado, los copolímeros en bloque hidrogenados del componente (A2) contienen, dado el caso, otros porcentajes de hidrocarburos inferiores como, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, dicitlopentadieno o dienos no conjugados. En los copolímeros en bloque hidrogenados, el porcentaje de los enlaces insaturados alifáticos no reducidos que resultan del bloque B es menor del 50 %, preferentemente menor del 25 %, especialmente menor del 10 %. Los porcentajes aromáticos del bloque A se reducen como máximo al 25 %. Los copolímeros en

bloque hidrogenados de dos bloques estireno-(etileno-butileno) y copolímeros de tres bloques estireno-(etileno-butileno)-estireno se obtienen por hidrogenación de copolímeros de estireno-butadieno y estireno-butadieno-estireno. Los copolímeros en bloque constan preferentemente del 20 al 90 % en peso del bloque A, especialmente del 50 al 85 % en peso del bloque A. El dieno puede incorporarse al bloque B en orientaciones 1,2 o 1,4.

La masa molar de los copolímeros en bloque del componente (A2) asciende preferentemente de 5000 a 500 000 g/mol, preferentemente de 20 000 a 300 000 g/mol, especialmente de 40 000 a 200 000 g/mol. Copolímeros en bloque hidrogenados adecuados son los productos que pueden obtenerse comercialmente como, por ejemplo, KRATON® (empresa Kraton Polymers) G1650, G1651, y G1652 así como TUFTEC® (empresa Asahi Chemical) H1041, H1043, H1052, H1062, H1141 y H1272.

Ejemplos de copolímeros en 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), así como combinaciones de los mismos.

Copolímeros en bloque no hidrogenados adecuados que pueden obtenerse comercialmente son distintos productos con las marcas comerciales SOLPRENE® (empresa Phillips), KRATON® (empresa Shell), VECTOR® (empresa Dexco) y SEPTON® (empresa Kuraray).

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

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

Además, como constituyente para el componente (A2) también se consideran copolímeros de etileno-acrilato. Otras formas posibles como constituyente para el componente (A2) son los copolímeros de etileno-butileno o mezclas (combinaciones) que contienen sistemas de este tipo.

Preferentemente, el componente (A2) dispone de constituyentes con grupos anhídrido de ácido, que se introducen por reacción térmica o radical 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 a la poliamida, utilizándose preferentemente para ello reactivos seleccionados del siguiente grupo: ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, monobutiléster de ácido maleico, ácido fumárico, ácido aconítico y/o anhídrido de ácido itacónico.

Preferentemente, se injertan del 0,1 al 4,0 % en peso de un anhídrido insaturado en el componente de resistencia al impacto como constituyente de (A2) o el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o su precursor se injerta junto con otro monómero insaturado. Generalmente, el grado de injerto se encuentra preferentemente en un intervalo del 0,1-1,0 %, más preferentemente en un intervalo del 0,3-0,7 %. También es posible como 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 de ácido maleico (grado de injerto de MAH) en el intervalo del 0,3-0,7 %. Los sistemas posibles anteriormente indicados para el componente también pueden usarse en mezclas.

Además, el componente (A2) puede disponer de constituyentes que disponen de grupos funcionales como, por ejemplo, grupos ácido carboxílico, éster, epoxi, oxazolona, carbodiimida, isocianato, silanol y carboxilato, o contener combinaciones de dos o varios de los grupos funcionales mencionados. Los monómeros que portan estos grupos funcionales pueden unirse a la poliolefina elastomérica por copolimerización o injerto. Además, los MRI a base de los polímeros de olefina también pueden estar modificados por injerto con un compuesto de silano insaturado, por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltriacetosilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano o propeniltrimetoxisilano.

Las poliolefinas elastoméricas son copolímeros aleatorios alternantes o segmentados con estructura de

núcleo-envoltura lineal o ramificada y contienen grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos finales de las poliamidas, de manera que resulta una compatibilidad suficiente entre la poliamida y los MRI.

5 Los MRI utilizados como componente (A2) incluyen por tanto homopolímeros o copolímeros de olefinas como, por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, o copolímeros de olefinas y monómeros copolimerizables, como acetato de vinilo, éster de ácido (met)acrílico y metilhexadieno.

10 Ejemplos de polímeros de olefina son polietilenos de densidad baja, media y alta, polipropileno, polibutadieno, poli-4-metilpenteno, copolímeros aleatorios o copolímeros en bloque 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.

15 Ejemplos de modificadores de resistencia al impacto que pueden obtenerse comercialmente, que pueden utilizarse en el contexto de los constituyentes del componente (A2), son: TAFMER MC201: g-MAH (-0,6 %) combinación del 67 % de copolímero de EP (20 % en moles de propileno) + 33 % de copolímero de EB (15 % en moles de buteno-1)); TAFMER MH5010: g-MAH (-0,6 %) de copolímero de etileno-butileno; TAFMER MH7010: g-MAH (-0,7 %) de copolímero de etileno-butileno; empresa Mitsui. TAFMER MH7020: g-MAH (-0,7 %) de copolímero de EP de la empresa Mitsui Chemicals; EXXELOR VA1801: g-MAH (-0,7 %) de copolímero de EP; EXXELOR VA1803: g-MAH (0,5-0,9 %) de copolímero de EP, amorfo; EXXELOR VA1810: g-MAH (-0,5 %) de copolímero de EP; EXXELOR MDEX 94-1 1: g-MAH (0,7 %) de EPDM, empresa Exxon Mobile Chemical; FUSABOND MN493D: g-MAH (-0,5 %) de copolímero de etileno-octeno; FUSABOND A EB560D (g-MAH) de copolímero de etileno-n-butyl-acrilato; ELVALOY, empresa DuPont.

En el contexto del componente (A2) también se prefiere un ionómero en el que los grupos carboxilo ligados a polímero están unidos entre sí total o parcialmente por iones metálicos.

30 Resultan especialmente preferentes copolímeros funcionalizados del butadieno con estireno por injerto con anhídrido de ácido maleico, homo- o copolímeros de olefina polares o no polares que están producidos por injerto con anhídrido de ácido maleico y copolímeros funcionalizados con ácido carboxílico 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.

35 El porcentaje de este componente de matriz (A2) adicional 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. Sin embargo, preferentemente, no hay ningún componente de matriz (A2) adicional, es decir, preferentemente en la masa de moldeo está presente exclusivamente el componente (A1).

40 Además de las fibras de vidrio de alta resistencia (componente B1) existentes principalmente en la masa de moldeo, puede haber otras fibras de vidrio distintas de (B1) en forma del componente (B2) y/o en forma de fibras no a base de vidrio del componente (B3) en la masa de moldeo, constando también en este caso el porcentaje de fibras, y con ello también el porcentaje de fibras de vidrio en cuanto al punto principal, es decir, preferentemente en cuanto a más del 50 % con respecto al porcentaje de fibras de vidrio, del componente (B1). En otras palabras, la relación de (B1) respecto a la suma de (B2) y (B3) es preferentemente en cada caso >1, preferentemente >2, más preferentemente >5.

45 Preferentemente, el componente (B) está seleccionado del grupo que consta de fibras de vidrio E (de acuerdo con la norma ASTM D578-00, estas constan 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, tienen una densidad de $2,58 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$, un módulo de elasticidad en 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 de 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 de 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 de potasio, del 0-1 % de óxido de aluminio, del 21-24 % de óxido de boro), fibras de basalto (es una fibra mineral con la composición aproximada: 52 % de SiO_2 , 17 % de Al_2O_3 , 9 % de CaO , 5 % de MgO , 5 % de Na_2O , 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 de 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 circonio, 0-5 % de óxido de hierro) así como mezclas de los mismos.

65 Más preferentemente, el componente B2 es una fibra de vidrio que está compuesta o consta fundamentalmente de los componentes dióxido de silicio, óxido de calcio y óxido de aluminio y la relación en peso de $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es menor que 2,7, preferentemente menor de 2,5 y especialmente entre 2,1 y 2,4. Especialmente, en el caso del componente B2

ES 2 621 053 T3

se trata de una fibra de vidrio E de acuerdo con la norma ASTM D578-00.

Preferentemente, el componente (B3) está seleccionado del grupo que consta de: fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de aramida, nanotubos.

5 Preferentemente, los porcentajes de los componentes (B2) y también de (B3) son cero.

Las fibras del componente (B1) y/o (B2) y/o (B3) pueden estar presentes con superficie de sección transversal circular o no circular.

10 Normalmente, el porcentaje del componente (B2) y/o del componente (B3) se encuentra preferentemente en el intervalo del 0-10 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0-5 % en peso. Preferentemente, en el caso de los áridos fibrosos (B), solo el componente B1, es decir, el porcentaje de componente (B2) así como de (B3) es cero.

15 Por lo tanto, las masas de moldeo contienen del 10 al 70 % en peso o hasta el 65 % en peso de una fibra de vidrio (B1) de alta resistencia, que se usa en forma de denominadas fibras cortas (por ejemplo, cristal cortado con una longitud en el intervalo de 0,2-20 mm) o fibras sin fin (fibras para hilar).

20 La fibra de vidrio de acuerdo con la invención de alta resistencia del componente (B1) se basa en el sistema ternario dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio o en el sistema cuaternario dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio-óxido de calcio, siendo preferente una composición del 58-70 % en peso de dióxido de silicio (SiO_2), del 15-30 % en peso de óxido de aluminio (Al_2O_3), 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, como, por ejemplo, dióxido de zirconio (ZrO_2), óxido de boro (B_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2) u óxido litio (Li_2O).

25 En otra forma de realización, la fibra de vidrio de alta resistencia posee una composición del 60-67 % en peso de dióxido de silicio (SiO_2), del 20-28 % en peso de óxido de aluminio (Al_2O_3), 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, como, por ejemplo, dióxido de zirconio (ZrO_2), óxido de boro (B_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), óxido litio (Li_2O).

30 Especialmente, resulta preferente si la fibra de vidrio de alta resistencia presenta la siguiente composición: del 62-66 % en peso de dióxido de silicio (SiO_2), del 22-27 % en peso de óxido de aluminio (Al_2O_3), 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, como, por ejemplo, dióxido de zirconio (ZrO_2), óxido de boro (B_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), óxido litio (Li_2O).

35 Preferentemente, la fibra de vidrio de alta resistencia posee una resistencia a la tracción mayor o igual a 4000 MPa, y/o un alargamiento de rotura de al menos el 5% y un módulo de elasticidad en tracción mayor de 80 GPa.

40 Las fibras de vidrio de acuerdo con la invención de alta resistencia tienen preferentemente una superficie de sección transversal circular o no circular.

45 Las fibras de vidrio con sección transversal circular, así, fibras de vidrio redondas, tienen normalmente un diámetro en el intervalo de 5-20 μm , preferentemente en el intervalo de 6-17 μm y más preferentemente en el intervalo de 6-13 μm . Se utilizan preferentemente como fibra de vidrio corta (vidrio cortado con una longitud de 0,2-20 mm, preferentemente de 2-12 mm).

50 En el caso de las fibras de vidrio planas del componente (B1) y/o (B2), así, fibras de vidrio con sección transversal no circular, se utilizan preferentemente aquellas con una relación de dimensión del eje de sección transversal principal al eje de sección transversal secundario perpendicular de más de 2, preferentemente de 2 a 8, especialmente de 2 a 5. Estas denominadas fibras de vidrio planas presentan una superficie de sección transversal ovalada, elíptica, elíptica provista de estricción(es) (denominadas fibras de capullo o «cocoon»), poligonales, rectangulares o casi rectangulares. Otro rasgo caracterizador de las fibras de vidrio planas utilizadas consiste en que la longitud del eje de sección transversal principal se encuentra preferentemente en el intervalo de 6 a 40 μm , preferentemente 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 , especialmente en el intervalo de 4 a 10 μm . A este respecto, las fibras de vidrio planas presentan una densidad de empaquetamiento lo más alta posible, es decir, la superficie de sección transversal de las fibras de vidrio llena un rectángulo imaginario que rodea lo más exactamente posible la sección transversal de fibra de vidrio hasta al menos el 70 %, preferentemente al menos el 80 % y más preferentemente hasta al menos el 85 %.

60 Para el refuerzo de las masas de moldeo de acuerdo con la invención también pueden usarse mezclas de fibras de vidrio con sección transversal circular o no circular, esto tanto dentro del componente (B1) como dentro del componente (B2), predominando preferentemente el porcentaje de fibras de vidrio planas, es decir, constituyendo más del 50 % en peso de la masa total de las fibras.

65 Las fibras de vidrio de acuerdo con la invención están provistas preferentemente de un encolante para los respectivos termoplásticos, especialmente adecuado para poliamida, por ejemplo, que contienen un agente adhesivo a base de un

compuesto aminosilano o epoxisilano.

De acuerdo con otra forma de realización preferente, las fibras de vidrio de alta resistencia utilizadas como fibra para hilar tanto dentro del componente (B1) como dentro del componente (B2) 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 provista de estricción(es), poligonal, rectangular o casi rectangular. Resultan especialmente preferentes las denominadas fibras de vidrio planas con una relación de los ejes de sección transversal de 2 a 5. Estas fibras sin fin, más preferentemente dentro del componente (B1), se introducen en las masas de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención por procedimientos conocidos para la producción de granulado de varillas reforzado con fibras largas, especialmente por procedimientos de pultrusión, en los que la cuerda de fibra sin fin (fibra para hilar) se impregna completamente con la masa fundida polimérica y a continuación se refrigera y se corta. El granulado de varillas reforzado con fibras largas obtenido de este modo, que presenta preferentemente una longitud de granulado de 3 a 25 mm, especialmente de 4 a 12 mm, puede seguir procesándose con los procedimientos de procesamiento habituales (como, por ejemplo, moldeo por inyección, prensado) para dar lugar a piezas moldeadas.

Otra forma de realización preferente está caracterizada en general por que las fibras de vidrio del componente (B1) son fibras de vidrio de alta resistencia que se basan en el sistema ternario dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio o en el sistema cuaternario dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio-óxido de calcio, presentando preferentemente la siguiente composición: del 58-70 % en peso, preferentemente del 60-67 % en peso de dióxido de silicio, del 15-30 % en peso, preferentemente del 20-28 % en peso de óxido de aluminio, del 5-15 % en peso, preferentemente del 7-12 % en peso de óxido de magnesio, del 0-10 % en peso, preferentemente del 0-9 % en peso de óxido de calcio y del 0-2 % en peso, preferentemente del 0-1,5 % en peso de otros óxidos, como especialmente dióxido de zirconio, óxido de boro, dióxido de titanio u óxido de litio o una combinación de estos óxidos. Además, las fibras de vidrio del componente (B1) son preferentemente fibras de vidrio de alta resistencia con la siguiente composición: del 62-66 % en peso de dióxido de silicio, del 22-27 % en peso de óxido de aluminio, del 8-12 % en peso de óxido de magnesio, del 0-5 % en peso de óxido de calcio, del 0-1 % en peso de otros óxidos, como especialmente dióxido de zirconio, óxido de boro, dióxido de titanio, óxido de litio o una combinación de estos óxidos.

Las fibras de vidrio del componente (B1) presentan preferentemente una resistencia a la tracción de al menos 3700 MPa, preferentemente al menos de 3800 o 4000 MPa, y/o un alargamiento de rotura de al menos el 4,8 %, preferentemente de al menos el 4,9 o el 5,0 % y/o un módulo de elasticidad en tracción de más de 75 GPa, preferentemente de más de 78 GPa o 80 GPa, debiendo determinarse estas propiedades de vidrio en fibras individuales (filamento único prístino) con un diámetro de 10 μm y una longitud de 12,7 mm a una temperatura de 23 °C y una humedad atmosférica relativa del 50 %.

Ejemplos concretos para estas fibras de vidrio de alta resistencia del componente (B1) son fibras de vidrio S de la empresa Owens Corning con encolante 995, fibras de vidrio T de la empresa Nittobo, HiPertex de la empresa 3B, fibras de vidrio HS4 de la empresa Sinoma Jinjing Fiberglass, fibras de vidrio R de la empresa Vetrotex así como fibras de vidrio S-1 y S-2 de la empresa AGY.

Las fibras de vidrio del componente (B1) y/o (B2) pueden estar presentes 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 fibras sin fin.

Como cargas en partículas del componente (C) se consideran cargas conocidas para el experto en esta función. Entre estas se incluyen especialmente cargas en partículas seleccionadas del grupo que consta de: talco, mica, silicatos, cuarzo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, carbonato de calcio molido o precipitado, cal, feldespato, pigmentos inorgánicos como, por ejemplo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de manganeso férrico, óxidos metálicos, especialmente, espinelas como, por ejemplo, espinela de hierro-cobre, óxido de cromo y cobre, óxido de hierro-zinc, óxido de cobalto-cromo, óxido de cobalto y aluminio, óxido de magnesio y aluminio, óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso, óxidos mixtos de cobre-manganeso-hierro, pigmentos de rutilo como rutilo de titanio-zinc, titanato de níquel-antimonio, titanato de cromo-antimonio, metales o aleaciones magnéticos permanentes o magnetizables, cargas de silicato de esfera hueca, óxido de aluminio, nitruro de boro, carburo de boro, nitruro de aluminio, fluoruro de calcio y mezclas de los mismos. Las cargas también pueden estar tratadas en superficie.

Preferentemente, el componente (C) dispone de un tamaño de partícula (D50) medio en el intervalo de 0,1-40 μm , preferentemente en el intervalo de 0,2-20 μm , especialmente en el intervalo de 0,3-10 μm . Se prefiere una forma de las cargas en partículas en la que las relaciones de aspecto L/b1 y L/b2 son como máximo 10, especialmente como máximo 5, describiéndose las relaciones de aspecto por los cocientes de mayor longitud L de la partícula respecto a su anchura media b1 o b2. A este respecto, b1 y b2, que están dispuestos perpendicularmente entre sí, se encuentran en un plano perpendicular respecto a la longitud L.

Además, preferentemente, el componente (C) dispone de un coeficiente de absorción distinto de cero para radiación UV, VIS o IR, especialmente para radiación láser, preferentemente con una longitud de onda en el intervalo de 1064 nm, preferentemente con una capacidad de absorción en el intervalo de radiación visible y/o infrarroja con un coeficiente de absorción de al menos 0,05, preferentemente de al menos 0,1, y más preferentemente de al menos 0,2.

El componente (A) de la masa de moldeo contiene o consta preferentemente de poliamida, que puede estar conformada de monómeros alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Especialmente, las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen poliamidas alifáticas parcialmente cristalinas, poliamidas parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas o amorfas y poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, por ejemplo, a base de diaminas cicloalifáticas.

Además, la matriz utilizada de acuerdo con la invención de las masas de moldeo de poliamida, como se ha descrito anteriormente, se basa preferentemente al menos en una poliamida alifática parcialmente cristalina (componente A1_1) y/o parcialmente aromática (componente A1_2), y/o al menos en 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, diácido undecanoico, diácido dodecanoico, diácido tridecanodioico, diácido tetradecanodioico, diácido pentadecanedioico, diácido hexadecanodioico, diácido heptadecanedioico, diácido octadecanodioico, ácido graso de dímero C36, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, 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-octandiamina, 2-metil-1,8-octandiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decandiamina, 1,11-undecanediamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, m-xililendiamina y p-xililendiamina.

Además, las poliamidas también pueden estar compuestas por lactamas o ácidos aminocarboxílicos, especialmente 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 -aminocaproico, ácido ω -aminoheptanoico, ácido ω -aminooctanoico, ácido ω -aminononanoico, ácido ω -aminodecanoico, ácido ω -aminoundecanoico (AUA), laurilactama (LL) y ácido ω -aminododecanoico (ADA). Resultan especialmente preferentes caprolactama, ácido aminocaproico, laurilactama y ácido aminododecanoico.

Diaminas cicloalifáticas adecuadas son aquellas con 6 a 24 átomos de carbono 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'-diaminodicyclohexil)propano (PACP) o mezclas de los mismos. Especialmente, se prefiere bis-(aminociclohexil)metano o bis-(aminociclohexil)propano sustituido con alquilo. Como sustituyentes de alquilo se prefieren grupos alquilo C1-C6 lineales o ramificados, preferentemente grupos alquilo C1-C4, así se prefieren especialmente grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, más preferentemente grupos metilo. En una forma de realización especialmente preferente, se utiliza 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, especialmente 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.

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 como, por ejemplo, MACMI/12, MACMT/12, 6I/6T/MAC- MI/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 los mismos.

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 bien en diaminas que presentan unidades estructurales aromáticas como, por ejemplo, PXDA y/o MXDA. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos preferentes son TPS, ácido naftalenodicarboxílico 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. Estas pueden combinarse entre sí, siempre que la temperatura de procesamiento lo permita, como homopoliamidas y como copoliamidas binarias, terciarias o cuaternarias. Además, también pueden combinarse sistemas de poliamida alifáticos como, por ejemplo, PA46, PA6, PA66, PA11, PA12, PA1212, PA1010, PA1012, PA610, PA612, PA69, PA810.

ES 2 621 053 T3

Poliamidas parcialmente aromáticas preferentes son: MXD6, MXD10, MXDI/MXD6, 6T/6I, 6T/66, 6T/10T, 6T/12, 11/10T, 12/10T, 10T/10I, 10I/10T, 10T/10I2, 9MT (M representa 2-metiloctandiamina), 12T.

5 En el caso de las poliamidas A1_2, resultan preferentes las copoliamidas 6T/6I, 10I/10T, MXD6/MXDI así como las homopoliamidas MACM12 y MXD6. En cuanto a las copoliamidas 6T/6I, resultan especialmente preferentes dos intervalos de composición distintos. Por una parte, estas son las copoliamidas amorfas con un porcentaje de menor del 50 % en moles de unidades 6T, siendo preferente un intervalo de composición de 6T:6I de 20:80 a 45:55 y, por otra parte, estas son las copoliamidas de alto punto de fusión con un porcentaje de 6T de más del 50 % en moles, siendo preferente un intervalo de composición de 6T:6I de 55:45 a 80:20, especialmente de 65:35 a 75:25. En cuanto a las copoliamidas MXD6/MXDI, se prefieren composiciones ricas en MXD6, especialmente con un contenido de MXD6 de más del 80 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 82 al 95 % en moles.

10 Con respecto a una mezcla polimérica 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:

15

(A1_1): PA 66

(A1_2): PA 6I/6T, encontrándose la relación en moles en el intervalo de 65:35 a 75:25 o ascendiendo especialmente a 67:33.

20 (A1_1): PA 610 y/o PA1010, utilizándose en el caso de una mezcla los componentes en la relación de 1:1 a 4:1.

(A1_2): PA 6I/6T, encontrándose la relación en moles en el intervalo de 65:35 a 75:25 o ascendiendo especialmente a 67:33.

(A1_1): mezcla de PA 6 y PA66, en la relación de 1:2 a 1:4, especialmente de 1:4

(A1_2): PA 6I/6T, encontrándose la relación en moles en el intervalo de 65:35 a 75:25 o ascendiendo especialmente a 67:33.

25 (A1_1): PA 66

(A1_2): PA 6T/6I, encontrándose la relación en moles en el intervalo de 60:40 a 75:25 o ascendiendo especialmente a 70:30.

(A1_1): PA 66

30 (A1_2): PA 6T/66, encontrándose la relación en moles en el intervalo de 50:50 a 70:30 o ascendiendo especialmente a 55:45.

(A1_1): PA 66

(A1_2): MXD6, MXD10 o PA MXD6/MXDI, encontrándose en la copoliamida la relación en moles en el intervalo de 70:30 a 90:10 o ascendiendo especialmente a 88:12.

(A1_1): PA 12

35 (A1_3): PA MACM12.

(A1_1): PA 12

(A1_3): PA MACMI/12, encontrándose el contenido de lauro lactama en el intervalo del 15 al 45 % en moles, preferentemente menos del 40 % en moles, especialmente en el intervalo del 20 al 35 % en moles.

40 A este respecto, preferentemente, el porcentaje de componente (A1_1) se encuentra respectivamente en el intervalo del 50 al 90 % en peso, especialmente 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, especialmente en el intervalo del 15 al 40 % en peso.

45 En una forma de realización especial, se prefieren las siguientes composiciones para la mezcla polimérica (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,

50 (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_2): del 15-45 % en peso de PA 6T/6I o PA 10T/10I, ascendiendo el porcentaje de 6I o de 10I del 55 al 80 % en moles, preferentemente del 60 al 75 % en moles.

(A1_1): del 70-100 % en peso de mezcla de PA 6 y PA66, en la relación de 1:2 a 1:4, especialmente de 1:4

(A1_2): del 0-30 % en peso del PA 6I/6T, encontrándose la relación en moles en el intervalo de 65:35 a 75:25 o ascendiendo especialmente a 67:33.

55 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 más preferentemente superior a 140 °C.

60 Resulta especialmente preferente 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_2): del 15-45 % en peso de PA 6T/6I o PA 10T/10I, ascendiendo el porcentaje de 6I o de 10I del 55 al 80 % en moles, preferentemente del 60 al 75 % en moles.

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

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

5 De acuerdo con una forma de realización preferente, el componente (A1), que constituye entonces preferentemente la totalidad de (A), está compuesto de copoliámida PA 10T/6T, estando compuesta esta:

(AA) del 40 al 95 % en moles, preferentemente del 60 al 95 % en moles de unidades 10T, formadas a partir de los monómeros 1,10-decanodiamina y ácido tereftálico;

10 (BB) del 5 al 60 % en moles, preferentemente del 5 al 40 % en moles de unidades 6T, formadas a partir de los monómeros 1,6-hexanodiamina y ácido tereftálico.

A este respecto, pueden estar sustituidos hasta el 30 % de los monómeros dentro del componente (A1) así compuesto, es decir, lo anterior se aplica, por una parte, con la condición de que en el componente (A1) independientemente entre sí en (AA) y/o (BB) pueden estar sustituidos hasta el 30 % en moles 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, por otra parte, lo anterior se aplica con la condición de que en el componente (A1) independientemente entre sí en (AA) y/o (BB) pueden estar sustituidos hasta el 30 % en moles 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, además, lo anterior se aplica con la condición de que no más del 30 % en moles en el componente (A1), con respecto a la cantidad total de los monómeros, puede estar formado por lactamas o aminoácidos. Sin embargo, resulta preferente si esta sustitución de los monómeros dentro del componente (A1) correspondientemente a las condiciones anteriores constituye menos del 20 %, preferentemente menos del 10 %, y más preferentemente no se usa en absoluto ninguna sustitución de este tipo. En conjunto, se aplica así como condición adicional que la suma de los monómeros que sustituyen ácido tereftálico, 1,6-hexanodiamina y 1,10-decanodiamina (es decir, el porcentaje 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 moles, preferentemente del 20 % en moles, especialmente del 10 % en moles con respecto a la cantidad total de los monómeros utilizados en el componente A.

30 De acuerdo con una forma de realización preferente, el componente (A1), que constituye entonces preferentemente la totalidad de (A), está compuesto por poliamida 10T/10I/6T/6I, a saber, una copoliámida parcialmente aromática, parcialmente cristalina compuesta por el 100 % en peso de porcentaje de diácido compuesta de:

35 el 72,0-98,3 % en peso de ácido tereftálico (TPS);
el 28,0-1,7 % en peso de ácido isoftálico (IPS)

y el 100 % en peso de porcentaje de diamina compuesta de:

40 el 51,0-80,0 % en peso de 1,6-hexanodiamina (HMDA);
el 20,0-49,0 % en peso de diamina C9-C12;

45 tratándose en el caso de la diamina C9-C12 de una diamina seleccionada del grupo: 1,9-nonanodiamina, metil-1,8-octandiamina, 1,10-decandiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, o una mezcla de diaminas de este tipo, siendo preferentes 1,10-decanodiamina y 1,12-dodecanodiamina, y siendo especialmente preferente únicamente 1,10-decanodiamina. Por lo tanto, resulta preferente así un sistema de poliamida PA 10T/10I/6T/6I, siendo válidas las concentraciones anteriores.

50 De acuerdo con una forma de realización preferente, el componente (A1), que constituye entonces preferentemente la totalidad de (A), está compuesto por poliamida PA 6T/6I/6, a saber, una copoliámida parcialmente aromática, parcialmente cristalina compuesta por ácido tereftálico (TPS), ácido isoftálico (IPS), 1,6-hexanodiamina (HMDA) y caprolactama (CLM) o ácido aminocaprónico, teniendo la copoliámida 6T/6I/6 la composición del 60-80/15-25/5-15 % en peso, más preferentemente del 65-75/17,5-22,5/7,5-12,5 % en peso.

55 En resumen, se puede sostener que preferentemente en el caso del componente (A1) se trata de una homopoliamida y/o copoliámida compuesta por monómeros alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, preferentemente se trata de una mezcla de una poliamida alifática parcialmente cristalina (A1_1) y/o una poliamida parcialmente aromática (A1_2), y/o una poliamida amorfa (A1_3), estando seleccionadas 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, PACM 10, PACM11, PACM12, PACM13, PACM14, PACM16, PACM18 o copoliámidas 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, 9MT, 12T, así como mezclas de las respectivas combinaciones de los mismos.

Naturalmente, las masas de moldeo de poliamida termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener además aditivos habituales y conocidos generalmente por el experto en forma del componente (D), que están seleccionados del grupo que consta de agentes adhesivos, agentes ignífugos halogenados, agentes ignífugos sin halógenos, estabilizadores, agentes de protección frente al envejecimiento, antioxidantes, antiozonantes, fotoestabilizadores, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, bloqueadores de UV, estabilizadores frente a calor inorgánicos, especialmente a base de haluros de cobre y haluros alcalinos, estabilizadores frente a calor orgánicos, aditivos de conductividad, negro de humo, blanqueantes ópticos, agentes auxiliares de procesamiento, agentes de nucleación, aceleradores de cristalización, retardadores de cristalización, agentes auxiliares de flujo, lubricantes, agentes de desmoldeo, plastificantes, pigmentos, colorantes, marcadores y mezclas de los mismos. Por lo tanto, concretamente, el componente (D) está seleccionado de manera preferente del grupo que consta de: agentes adhesivos, agentes ignífugos, especialmente agentes ignífugos halogenados o sin halógenos, estabilizadores, agentes de protección frente al envejecimiento, antioxidantes, antiozonantes, fotoestabilizadores, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, bloqueadores de UV, estabilizadores frente a calor inorgánicos, especialmente a base de haluros de cobre y/o haluros alcalinos, estabilizadores frente a calor orgánicos, aditivos de conductividad, negro de humo, blanqueantes ópticos, agentes auxiliares de procesamiento, agentes de nucleación, aceleradores de cristalización, retardadores de cristalización, agentes auxiliares de flujo, lubricantes, agentes de desmoldeo, plastificantes, colorantes y pigmentos orgánicos, marcadores y mezclas de los mismos.

Además, la presente invención se refiere a un componente, especialmente componente con circuitos impresos eléctricos, a base de una masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores.

Otras formas de realización están indicadas en las reivindicaciones dependientes.

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 posteriormente sirven para el sostenimiento de la invención y para la detección de las diferencias con respecto al estado de la técnica, pero no deben consultarse para la limitación el objeto general de la invención, como está definido en las reivindicaciones.

Ejemplos B1 a B6 y Ejemplos comparativos VB1 VB6:

Los componentes indicados en las Tablas 1 a 4 se componen en una extrusora de doble husillo de la empresa Werner und Pfleiderer con un diámetro de husillo de 25 mm con parámetros de proceso predeterminados (véase la Tabla 1), dosificándose los granulados de poliamida así como los aditivos en la zona de entrada, mientras que la fibra de vidrio se dosifica en la masa fundida polimérica a través de un alimentador lateral 3 de unidades de carcasa antes de la tobera. Los compuestos resumidos en la Tabla 2, 3 y 4 se extrajeron como cuerda de una tobera con 3 mm de diámetro y se granularon tras refrigeración por agua. El granulado se seca durante 24 horas a 110 °C a vacío de 30 mbar. En las masas de moldeo de la Tabla 5, la granulación se realizó mediante una granulación subacuática o corte en caliente en agua, en el que la masa fundida polimérica se presiona por una tobera perforada y directamente tras la salida de la tobera se granula por una cuchilla giratoria en una corriente 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 composición y moldeo por inyección para los Ejemplos y Ejemplos comparativos

Parámetros de composición/procesamiento		Condiciones para los Ejemplos en Tabla n.º			
		2	3	4	5
Composición	Temperaturas del cilindro	260	270	250	340
	Número de revoluciones del husillo	200	200	150	150
	Caudal	10	10	8	8
Moldeo por inyección	Temperaturas del cilindro	260	260	240	340
	Temperatura de la herramienta	40	40	80	140
	Velocidad periférica del husillo	15	15	15	15

Procesamiento:

Los compuestos se moldean por inyección con una máquina de moldeo por inyección Arburg Allrounder 320-210-750 para dar lugar a probetas a temperaturas del cilindro definidas de las zonas 1 a 4 y a una temperatura de herramienta definida (véase la Tabla 1).

ES 2 621 053 T3

Tabla 2: Composición y propiedades mecánicas del Ejemplo B1 y los Ejemplos comparativos VB1-1 a VB1-5

	Unidad	B1	VB1-1	VB1-2	VB1-3	VB1-4	VB1-5
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 S10	% en peso	50,0			54,0		
Fibra de vidrio E7x28	% en peso		50			54	
Cromito de cobre	% 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 de elasticidad en tracción	MPa	15 300	12 900	11 500	17 300	15 500	14 300
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 al impacto a 23 °C	kJ/m ²	59	50	44	74	93	78
Valor de resiliencia a 23 °C	kJ/m ²	11	9	8	14	20	14

Tabla 3: Composición y propiedades mecánicas del Ejemplo B2 y los Ejemplos comparativos VB2-1 a VB2-5.

	Unidad	B2	VB2-1	VB2-2	VB2-3	VB2-4	VB2-5
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	% 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 de elasticidad en tracción	MPa	12 900	12 400	11 100	13 500	13 200	12 000
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 al impacto a 23 °C	kJ/m ²	65	55	48	78	98	73
Valor de resiliencia a 23 °C	kJ/m ²	18	16	12	24	29	23

Tabla 4: Composición y propiedades mecánicas de los Ejemplos B3 y B4 así como de los Ejemplos comparativos VB3-1 a VB3-3 y VB4.

	Unidad	B3	B4	VB3-1	VB4	VB3-2	VB3-3
Composición							
PA MACM12	% en peso	31,3	32,6	31,3	32,6	34,7	34,7

ES 2 621 053 T3

PA 12	% en peso	13,5	14	13,5	14	15	15
Fibra de vidrio E10	% en peso			45	47		50
Fibra de vidrio S10	% en peso	45	47			50	
Sulfuro de zinc	% en peso	9,9	6,1	9,9	6,1	0	0
Irganox 1098	% en peso	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Propiedades							
Módulo de elasticidad en tracción	MPa	15 600	14 800	13 400	12 900	13 800	12 000
Resistencia a la rotura	MPa	177	174	159	158	176	167
Alargamiento de rotura	%	2,3	2,5	2,4	2,5	2,7	3,1
Resistencia al impacto 23 °C	kJ/m ²	52	55	48	52	68	74
Valor de resiliencia 23 °C	kJ/m ²	15	16	14	15	18	20

Tabla 5: Composición y propiedades mecánicas de los Ejemplos B5 y B6 así como de los Ejemplos comparativos VB5 y VB6.

	Unidad	B5	VB5	B6	VB6
Composición					
PA 6T/6I (70:30)	% en peso	59,2	59,2	49,2	49,2
Fibra de vidrio E10	% en peso	0	20,0		12,5
Fibra de vidrio S10	% en peso	20,0	0	12,5	0
Dióxido de titanio	% en peso	20,0	20,0	20,0	20,0
Carbonato de calcio	% en peso	0	0	17,5	17,5
Irganox 1098	% en peso	0,3	0,3	0,3	0,3
Licowax S	% en peso	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades					
Módulo de elasticidad en tracción	MPa	11 200	10 300	10 800	9300
Resistencia a la rotura	MPa	148	124	97	82
Alargamiento de rotura	%	1,7	1,4	1,3	1,0
Resistencia al impacto a 23 °C	kJ/m ²	36	25	25	20
Valor de resiliencia a 23 °C	kJ/m ²	4,8	4,0	4,1	3,2

Leyenda

- 5 PA 6T/6I (70:30) poliamida parcialmente cristalina, parcialmente aromática a base de ácido tereftálico, ácido isoftálico y 1,6-hexanodiamina, con un punto de fusión de 325 °C y una viscosidad en solución de 1,58.
- PA 6T/6I (30:70) 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.
- 10 PA 1010 poliamida alifática parcialmente cristalina 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.
- PA 12 poliamida alifática parcialmente cristalina a base lauro lactama, con un punto de fusión de 178 °C y una viscosidad en solución de 1,96.
- 15 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.

	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 la empresa Owens Corning Fiberglas.
5	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 relación axial de 4 (sección transversal no circular) de la empresa 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 la empresa Owens Corning Fiberglas.
10	Cromito de cobre	Shepherd Schwarz 30C965 (empresa The Shepherd Color Company), cromito de cobre (CuCr ₂ O ₄), tamaño de partícula (d ₅₀) medio de 0,6 µm.
	Sulfuro de zinc	Sachtolith HD-S (empresa Sachtleben), tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,30 a 0,35 µm.
15	Dióxido de titanio	Ti-Pure R-104 (empresa DuPont), tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,22 µm.
	Carbonato de calcio	Socal P3 (empresa Solvay), tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,18 - 0,50 µm.

20 En contra de lo esperado, de los ensayos comparativos VB1-3 a VB1-5 no resulta ninguna ventaja de las fibras de vidrio S en comparación con la fibra de vidrio E redonda o plana. Los valores obtenidos para las masas de moldeo para resistencia a la rotura, alargamiento de rotura y resistencia al impacto no respaldan la elección de la fibra de vidrio S. La fibra de vidrio E redonda es casi equivalente hasta el módulo de elasticidad en tracción, la fibra de vidrio E plana es considerablemente superior en la resistencia a la rotura y la resistencia al impacto.

25 Si se añade ahora a estas masas de moldeo una carga en partículas como, por ejemplo, el cromito de cobre (CuCr₂O₄) en una concentración del 4 %, entonces se empeoran en parte drásticamente las propiedades mecánicas de todas las masas de moldeo consideradas. No obstante, las propiedades mecánicas de la masa de moldeo reforzada con la fibra de vidrio S (B1) se reducen considerablemente de manera menos intensa que aquellas de las masas de moldeo basadas en vidrio E (VB1-1 y VB1-2).

30 De manera similar se comportan las masas de moldeo que se basan en poliamida 12 y están resumidas en la Tabla 2. Tampoco en este caso la masa de moldeo reforzada con vidrio S exenta de cargas (VB2-3) muestra apenas ventajas en cuanto a las propiedades mecánicas en comparación con la fibra de vidrio E económica (VB-2-5), e incluso muestra desventajas en comparación con la fibra de vidrio E plana (VB2-4). Solo con la adición de cromito de cobre (CuCr₂O₄) se vuelven visibles las ventajas de la fibra de vidrio S, a saber, resistencia a la rotura considerablemente mejorada, mayor alargamiento de rotura y resistencia al impacto.

35 También en caso de una matriz predominantemente amorfa, como en los Ejemplos B3, B4, VB3-1 a VB3-3 y VB4, se producen aproximadamente las mismas relaciones que las que se acaban de exponer. Para la masa de moldeo de acuerdo con la invención resulta una resistencia a la rotura considerablemente mayor y resistencia al impacto mejorada con rigidez considerablemente mayor. Las masas de moldeo no pigmentadas a base de PA MACM12 o una mezcla de PA MACM12 con PA12 también muestran una transparencia sorprendentemente buena con altos contenidos de fibras de vidrio S. Así, un PA MACM12 reforzado con el 50 % en peso de vidrio S presenta una transmisión de luz del 80 % determinada según el método de la norma ASTM D1003 (tipo de luz CIE-C). A este respecto, la medición de la transmisión de luz se llevó a cabo en los experimentos mencionados a continuación en un aparato denominado Haze Gard Plus de la empresa BYK Gardner (DE) en placas redondas de 70x2 mm.

45 Las mediciones se llevaron a cabo según las siguientes normas y en las siguientes probetas:

Módulo de elasticidad en tracción:

50 Norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min
Barra para ensayos de tracción ISO Norma: ISO/CD 3167, tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C
Resistencia a la rotura, alargamiento de rotura:

55 Norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 5 mm/min
Barra para ensayos de tracción ISO Norma: ISO/CD 3167, tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C

Resistencia al impacto, valor de resiliencia según Charpy:

60 Norma ISO 179
Barra de ensayo ISO, Norma: ISO/CD 3167, tipo B1, 80x10x4 mm a temperatura de 23 °C

Punto de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH_m) y temperatura de transición vítrea (T_g):

65 Norma ISO 11357-11-2
Granulado
La calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo con velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Para la temperatura de transición vítrea (T_g) se indica la temperatura del

comienzo.

Viscosidad relativa:

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

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo termoplástica que consta de:

- 5 (A) el 20-88 % en peso de plástico termoplástico;
 (B) el 10-70 % en peso de agregados fibrosos, compuestos por
- 10 (B1) el 10-70 % en peso de fibras de vidrio, que están compuestas fundamentalmente de los componentes dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de magnesio y que presentan un contenido de óxido de magnesio de al menos el 5 % en peso y un contenido de óxido de calcio de como máximo el 10 % en peso, o mezclas de los mismos;
 (B2) el 0-20 % en peso de fibras de vidrio distintas de las fibras de vidrio del componente (B1);
 (B3) el 0-20 % en peso de otros agregados fibrosos distintos de las fibras de los componentes (B1) y (B2), no a base de vidrio, seleccionados del grupo: fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de aramida, nanotubos;
- 15 (C) el 2-40 % en peso de carga en partículas;
 (D) el 0-2 % en peso de aditivos;

constituyendo la suma de A-D el 100 % en peso.

20 2. Masa de moldeo según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el componente (A) consta 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 estas pueden estar reemplazadas por un plástico termoplástico (A2) no a base de poliamida, no estando contenido de manera preferente fundamentalmente ninguno de tales plásticos termoplásticos (A2) no a base de poliamida.

3. Masa de moldeo según la reivindicación 2, **caracterizada por que** el porcentaje de componente (A) se encuentra en el intervalo del 25-82 % en peso, preferentemente en el intervalo del 30-77 % en peso.

30 4. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores 2-3, **caracterizada por que** el porcentaje de componente (B1) se encuentra en el intervalo del 15-60 % en peso, preferentemente en el intervalo del 20-55 % en peso.

35 5. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores 2-4, **caracterizada por que** el porcentaje de componente (C) se encuentra en el intervalo del 3-25 % en peso, preferentemente en el intervalo del 3-15 % en peso.

40 6. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente (A) está seleccionado del grupo que consta de: poliamida, policarbonato, poliestireno, polimetilmetacrilato, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-estireno, poliolefina, polioximetileno, poliéster, especialmente tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, polisulfona, especialmente del tipo PSU, PESU, PPSU, éter de polifenileno, sulfuro de polifenileno, óxido de polifenileno, polímeros cristalinos líquidos, polietercetona, polietertercetona, poliimida, poliamidimida, poliesterimida, polieteramida, poliesteramida, polieteresteramida, poliuretano, especialmente 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 resistencia al impacto, y/o por que el porcentaje de componente (B2), seleccionado preferentemente del grupo que consta de fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de basalto, así como mezclas de los mismos, en cada caso 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 especialmente de manera preferente exclusivamente el componente (B1).

50 7. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** las fibras de vidrio del componente (B1) son fibras de vidrio de alta resistencia que se basan en el sistema ternario dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio o en el sistema cuaternario dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio-óxido de calcio, presentando preferentemente la siguiente composición: el 58-70 % en peso, preferentemente el 60-67 % en peso de dióxido de silicio (SiO_2), el 15-30 % en peso, preferentemente el 20-28 % en peso de óxido de aluminio (Al_2O_3), el 5-15 % en peso, preferentemente el 7-12 % en peso de óxido de magnesio (MgO), el 0-10 % en peso, preferentemente el 0-9 % en peso de óxido de calcio (CaO) y el 0-2 % en peso, preferentemente el 0-1,5 % en peso de otros óxidos, tales como especialmente dióxido de zirconio (ZrO_2), óxido de boro (B_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2) u óxido de litio (Li_2O) o una combinación de estos óxidos.

60 8. Masa de moldeo según la reivindicación 7, **caracterizada por que** las fibras de vidrio del componente (B1) son fibras de vidrio de alta resistencia con la siguiente composición: el 62-66 % en peso de dióxido de silicio (SiO_2), el 22-27 % en peso de óxido de aluminio (Al_2O_3), el 8-12 % en peso de óxido de magnesio (MgO), el 0-5 % en peso de óxido de calcio (CaO), el 0-1 % en peso de otros óxidos, tales como especialmente dióxido de zirconio (ZrO_2), óxido de boro (B_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de litio (Li_2O) o una combinación de estos óxidos.

9. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** las fibras de vidrio del componente (B1) presentan una resistencia a la tracción de al menos 3700 MPa, preferentemente de al menos 3800 MPa, de forma particularmente preferente de al menos 4000 MPa, así como un alargamiento de rotura de al menos el 4,8 %, preferentemente de al menos el 4,9 %, preferentemente de al menos el 5,0 % y un módulo de elasticidad en tracción de 75-90 GPa, preferentemente de más de 78 GPa, preferentemente de más de 80 GPa.
10. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** las fibras de vidrio de los componentes (B1) y/o (B2) están presentes en forma de fibras cortas, preferentemente en forma de cristal cortado con una longitud en el intervalo de 0,2-20 mm, o en forma de fibras sin fin.
11. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** en el caso del componente (C) se trata de cargas en partículas seleccionadas del grupo que consta de: talco, 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 especialmente sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de manganeso férrico, óxidos metálicos, a este respecto especialmente espinelas, tales como especialmente espinela de hierro-cobre, óxido de magnesio y aluminio, óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso, óxidos mixtos de cobre-manganeso-hierro, óxido de cromo y cobre, óxido de hierro-zinc, óxido de cobalto-cromo, óxido de cobalto y aluminio, óxido de magnesio y aluminio, pigmentos de rutilo tales como rutilo de titanio-zinc, titanato de níquel-antimonio, titanato de cromo-antimonio, metales o aleaciones magnéticas permanentes o magnetizables, cargas de silicato de esfera hueca, óxido de aluminio, nitruro de boro, carburo de boro, nitruro de aluminio, fluoruro de calcio así como mezclas y/o formas tratadas en superficie de los mismos.
12. Masa de moldeo según la reivindicación 11, **caracterizada por que** el componente (C) presenta partículas con un tamaño de partícula medio (D_{50}) en el intervalo de 0,1-40 μm , preferentemente en el intervalo de 0,2-20 μm , especialmente en el intervalo de 0,3-10 μm , y/o una relación de aspecto de como máximo 10, especialmente de como máximo 5 o se forma fundamentalmente por tales partículas, y/o el componente (C) presenta un coeficiente de absorción distinto de cero para radiación electromagnética, especialmente radiación UV, VIS o IR, especialmente para radiación láser, preferentemente con una capacidad de absorción en el intervalo de radiación visible y/o infrarroja con un coeficiente de absorción de al menos 0,05, preferentemente de al menos 0,1 y más preferentemente de al menos 0,2.
13. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores 2-12, **caracterizada por que** en el caso del componente (A1) se trata de una homopoliamida y/o una copoliamida compuestas por monómeros alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, preferentemente se trata de una mezcla de una poliamida alifática parcialmente cristalina (A1_1) y/o una poliamida parcialmente aromática (A1_2), y/o una poliamida amorfa (A1_3), estando seleccionadas 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 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, 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, 10T/1012, PA10T/6T, PA6T/10I/10T, PA6T/6I/6, PA10I/10T, 9MT, 12T, así como mezclas de las respectivas combinaciones de los mismos.
14. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente (A) o el componente (A2) según la reivindicación 2 están seleccionados del grupo que consta de: modificadores de resistencia al impacto, preferentemente modificadores de resistencia al impacto MBS y/o de núcleo-envoltura, especialmente a base de metacrilato-butadieno-estireno, copolímeros SEBS, y/o por que el componente (D) está seleccionado del grupo que consta de: agentes adhesivos, agentes ignífugos, especialmente agentes ignífugos halogenados o sin halógenos, estabilizadores, agentes de protección frente al envejecimiento, antioxidantes, antiozonantes, fotoestabilizadores, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, bloqueadores de UV, estabilizadores frente a calor inorgánicos, especialmente a base de haluros de cobre y/o haluros alcalinos, estabilizadores frente a calor orgánicos, aditivos de conductividad, negro de humo, blanqueantes ópticos, agentes auxiliares de procesamiento, agentes de nucleación, aceleradores de cristalización, retardadores de cristalización, agentes auxiliares de flujo, lubricantes, agentes de desmoldeo, plastificantes, pigmentos, colorantes, marcadores y mezclas de los mismos.
15. Componente, especialmente componente con circuitos impresos eléctricos, a base de una masa de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores.