

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 838**

51 Int. Cl.:

C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
C08K 7/20 (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2015** **E 15156589 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 2924069**

54 Título: **Composiciones de poliamida**

30 Prioridad:

26.03.2014 EP 14161762

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

04.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ENDTNER, JOCHEN;
BIENMÜLLER, MATTHIAS y
PASSERI, FABIO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 628 838 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de poliamida

5 La presente invención se refiere a composiciones a base de poliamida 6 (PA 6) o poliamida 66 (PA 66) que contienen cianurato de melamina, dióxido de titanio, esferas de vidrio y vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con especial distribución de tamaño de partícula, geometría y dado el caso encolante, así como a la preparación y al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la fabricación de productos de la industria eléctrica, preferentemente componentes eléctricos, de manera especialmente preferente para la fabricación de interruptores protectores de defecto de corriente e interruptores automáticos.

Estado de la técnica

15 Para la modificación del comportamiento de tratamiento, procesamiento y de uso, los plásticos están dotados, en su mayor parte, de materiales auxiliares así como de materiales de relleno y de refuerzo. Estos últimos mejoran propiedades tales como la rigidez, resistencia térmica, estabilidad dimensional y reducen la dilatación térmica de los productos a base de plásticos.

20 De especial importancia para las composiciones de plástico son los materiales de relleno y de refuerzo de minerales o vidrio, en particular vidrio de borosilicato o vidrio de silicato, que se emplea en las más diversas formas, por ejemplo en forma de fibras de vidrio, copos de vidrio o también en forma de vidrio expandido o vidrio celular. Los materiales de relleno y de refuerzo tienen una influencia esencial sobre la estabilidad térmica de plásticos. De este modo, por ejemplo con el uso de materiales de relleno en forma de fibra con una relación de longitud con respecto a diámetro correspondientemente alta, se consiguen estabilidades térmicas muy buenas. No obstante, la geometría lleva a la geometría anisótropa de una fibra durante el procesamiento para una alineación de las fibras en la dirección de flujo y con esto, a una contracción anisótropa durante el procesamiento, lo que, en consecuencia, lleva a un estiraje indeseado en los productos. También "efecto de mecha" asociado con las fibras lleva a un empeoramiento de las propiedades de autoextinción de estos productos, tal como son importantes por ejemplo en la prueba de filamento incandescente según la norma IEC 60695-2-12 (GWFI). Para poder garantizar, también con los materiales de relleno en forma de fibra, tales como por ejemplo fibras de vidrio, una resistencia a la llama suficiente de los productos a base de plástico, deben emplearse, por regla general, agentes ignífugos a base de halógeno o de fósforo. Los agentes ignífugos a base de halógeno, debido a su enriquecimiento en el medio ambiente, se forman parte de un debate público. Los agentes ignífugos a base de fósforo prefieren evitarse debido a que su preparación es de alto consumo energético. Además, en los agentes ignífugos que contienen fósforo existe el riesgo de sedimentos corrosivos en contactos eléctricos cuando, en el caso del producto, se trata de un componente eléctrico o componente electrónico.

40 En el caso del uso de materiales de relleno que no están en forma de fibra, en particular talco, minerales de arcilla, mica, vidrio expandido o celular, si bien en los productos se obtiene una contracción isotrópica, no obstante estos materiales de moldeo y los productos que van a producirse a partir de los mismos, presentan entonces con frecuencia estabilidades térmicas insuficientes (<130 °C) o propiedades de autoextinción insuficientes en el ensayo GWFI en el caso de grosores de pared más delgados, en particular grosores de pared < 1 mm.

45 El documento EP 1762592 A1 describe materiales de moldeo poliméricos a base de poliamidas termoplásticas y de una sal de ácido fosfínico y/o sal de ácido difosfínico y/o sus polímeros.

50 El documento CN 103013104 A divulga composiciones de Nylon-6 dotadas de agentes ignífugos libres de halógeno a base de 53-70 partes en peso de resina de Nylon-6, 7-15 partes en peso de cianurato de melamina, 20-30 partes en peso de un material de relleno inorgánico, 0-5 partes en peso de un sinergista ignífugo y 1-5 partes en peso de un agente auxiliar de procesamiento.

55 El documento EP 2468810 A1, Ejemplo 3, describe una composición a base de poliamida que, además de cianurato de melamina contienen vidrio molido y también fibras de vidrio cortadas molidas. En esta composición de acuerdo con el documento EP 2468810 A1 es desventajosa su escasa estabilidad térmica y, con ello, una aplicabilidad fuertemente limitada en componentes eléctricos tales como por ejemplo interruptores automáticos.

60 Ahora, es precisamente un requisito importante una buena estabilidad térmica con, al mismo tiempo, un comportamiento de contracción isotrópica y buenas propiedades de autoextinción en la prueba de GWFI, para la aplicación en componentes electrónicos de estructura compleja, en particular en interruptores protectores de defecto de corriente y en interruptores automáticos.

65 De acuerdo con "[http://de.wikipedia.org/wiki/ Leitungsschutzschalter](http://de.wikipedia.org/wiki/Leitungsschutzschalter)" un interruptor automático, abreviado interruptor LS, coloquialmente también denominado fusible automático o abreviado fusible, es un dispositivo de protección de sobrecorriente en la instalación eléctrica y se emplea en redes de baja tensión. Como interruptores protectores de defecto de corriente se designan interruptores de protección frente a fallos de corriente (véase: <http://de.wikipedia.org/wiki/Fehlerstromschutzschalter>).

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar composiciones a base de poliamida que sean adecuadas para la fabricación de productos para la industria eléctrica, caracterizándose estos productos por una alta estabilidad térmica con, al mismo tiempo, un bajo comportamiento de contracción isotrópica y por buenas propiedades de autoextinción en la prueba de filamento incandescente según la norma IEC60695-2-12 también en el caso de grosores de pared delgados, en particular en el caso de grosores de pared alrededor de 0,8 mm.

De acuerdo con "<http://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%A4rmeformbest%C3%A4ndigkeit>", la estabilidad térmica es una medida para la resistencia térmica de plásticos. Debido a su comportamiento de material viscoelástico, para los plásticos no existe ninguna temperatura de uso superior estrictamente definida, en su lugar, se determina un parámetro de sustitución bajo carga definida. Para ello se encuentran disponibles dos métodos normalizados, el método de la temperatura de estabilidad térmica (HDT) y la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST).

El método descrito en la norma DIN EN ISO 75-1,-2,-3 (precursor: DIN 53461) de la temperatura de estabilidad térmica usa probetas convencionales con sección transversal rectangular que se exponen preferentemente de forma plana a una flexión de tres puntos con carga constante. En función de la altura de la probeta se aplica a este respecto para conseguir una denominada *Tensión de fibra límite* σ_t , de 1,80 (método A), 0,45 (método B) o 8,00 N/mm² (método C) mediante pesas o/y resortes una fuerza

$$F = \frac{2\sigma_t b h^2}{3L}$$

- *b*: anchura de muestra
- *h*: altura de muestra
- *L*: distancia del soporte.

A continuación se exponen las muestras cargadas a un calentamiento con tasa de calentamiento constante de 120 K/h (o 50 K/h). A este respecto, la flexión de la muestra alcanza una dilatación de fibra límite del 0,2 %, de modo que la temperatura asociada es la temperatura de estabilidad térmica HDT (en inglés: *heat deflection temperature* o *heat distortion temperature*).

La temperatura de reblandecimiento Vicat (VST = *Vicat softening temperature*) según la norma DIN EN ISO 306 (precursor: DIN 53460) se mide con una aguja (con superficie circular de 1 mm²). Esta está cargada con una fuerza de ensayo de 10 N (fuerza de ensayo A) o 50 N (fuerza de ensayo B). La probeta con un grosor permitido de 3 a 6,4 mm se expone a una tasa de calentamiento definida de 50 o 120 K/h. La VST se ha alcanzado cuando el indentor alcanza una profundidad de penetración de 1 mm. El ensayo puede aplicarse según la norma solo en el caso de materiales termoplásticos y da una información sobre el límite de uso continuo práctico, que se encuentra en aproximadamente 15 K bajo la temperatura Vicat. Mediante la variación de las condiciones límite resultan cuatro combinaciones de parámetros:

- VST/A50
- VST/A120
- VST/B50 (método preferido para ensayos comparativos (norma ISO 10350-1))
- VST/B120.

De acuerdo con "http://de.wikipedia.org/wiki/Schwindung#Schwindung_bei_Gie.C3.9Fharzen", la contracción es el cambio de volumen de un material o pieza de trabajo, sin que se elimine material o se ejerza presión. La contracción tiene lugar mediante secado, enfriamiento o mecanismos de reconstrucción químicos o físicos en el material. Una pequeña contracción en resinas de moldeo a base de materiales termoplásticos, es un criterio de calidad, dado que por lo demás, las piezas insertadas pueden encontrarse bajo tensión de compresión y pueden generarse hendiduras con respecto a otras partes que van humedecerse, cuando la adherencia no es suficiente. En el caso de productos de fundición inyectada de la electrotecnia/electrónica, la contracción puede llevar a la penetración de humedad y a una resistencia a la tensión reducida. Por contracción isotrópica, el experto entiende una contracción que es igual en todas las direcciones espaciales. El ensayo del comportamiento de contracción tiene lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 294-4, así también en el contexto de la presente invención.

Se descubrió sorprendentemente ahora que las composiciones a base de PA 6 o PA 66, en el caso del uso de vidrio molido no en forma de fibra y no espumado, en la forma descrita en detalle en adelante, en combinación con fibras de vidrio, cianurato de melamina y dióxido de titanio, llevan a artículos eléctricos o electrónicos con excelentes propiedades con respecto a la estabilidad térmica, resistencia a la llama en la prueba de filamento incandescente según la norma IEC60695-2-12 y un comportamiento de contracción isotrópica.

Invencción

Son por lo tanto objeto de la invención composiciones, que contienen

- 5 A) poliamida 6 o poliamida 66,
- B) vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un d90 determinado mediante difracción láser en el intervalo de 5 a 250 μm , preferentemente en el intervalo de 10 a 150 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80 μm , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25 μm ,
- 10 C) fibras de vidrio,
- D) cianurato de melamina y
- 15 E) dióxido de titanio.

Para clarificar, cabe señalar que el marco de la presente invención abarca todas las definiciones y parámetros expuestos a continuación en general o mencionados en intervalos preferidos en cualquier combinación.

20 Un objeto preferido de la invención son composiciones, que contienen

- A) del 5 al 92,8 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 80 % en peso de poliamida 6 o poliamida 66,
- 25 B) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 50 % en peso de un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un d90 determinado mediante difracción láser en el intervalo de 5 a 250 μm , preferentemente en el intervalo de 10 a 150 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80 μm , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25 μm ,
- 30 C) del 2 al 8 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en peso de fibras de vidrio,
- D) del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso de cianurato de melamina y
- 35 E) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2 % en peso de dióxido de titanio

40 con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

45 La preparación de las composiciones de acuerdo con la invención para un uso adicional tiene lugar mediante mezclado de los componentes A) a E) que van a emplearse como eductos en al menos una herramienta de mezclado. Para ello se obtienen como productos intermedios, materiales de moldeo a base de las composiciones de acuerdo con la invención. Estos materiales de moldeo pueden componerse, o bien exclusivamente de los componentes A) a E), o bien contener además de los componentes A) a E) también componentes adicionales. En este caso, los componentes A) a E) en el marco de los intervalos de cantidades indicados pueden variarse de modo que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

50 Por consiguiente, son **objeto de la invención**, además materiales de moldeo de acuerdo con la invención previstos para el uso en la extrusión, en el moldeo por soplado o en la fundición inyectada, preferentemente en forma de granulado, que contienen las composiciones de acuerdo con la invención, que constituyen del 95 al 100 % en peso, preferentemente del 98 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 99 al 100 % en peso de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención o que van a emplearse de acuerdo con la invención para la fabricación de productos de la industria eléctrica.

55 La determinación del tamaño de partícula tiene lugar en el contexto de la presente invención mediante difracción láser en analogía a la norma ISO 13320. Los datos de la distribución del tamaño de partícula o de los tamaños de partícula se refieren en este sentido a los denominados tamaños de partícula basados en superficie, en cada caso antes de la incorporación en la masa de moldeo termoplástica. Para la difracción láser, véase C.M. Keck, Moderne Pharmazeutische Technologie 2009, Freie Universität Berlin, Capítulo 3.1. o QUANTACHROME PARTIKELWELT NO 6, junio de 2007, páginas 1 a 16.

Formas de realización preferidas de la invención

65 En una forma de realización preferida, el vidrio molido no en forma de fibra, no espumado está encolado con B') al menos un aminoalquiltrialcoxilano, preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso con

respecto a la cantidad del vidrio molido no en forma de fibra y no espumado.

5 En una forma de realización, las composiciones contienen además de los componentes A), B), C), D) y E) o A), B), B'), C), D) y E) también F) del 0,01 al 5 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,05 al 3 % en peso, en particular preferentemente del 0,1 al 2 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total, de al menos un **lubricante y/o agente de desmoldeo**, reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

10 En una forma de realización, las composiciones contienen además de los componentes A) a F) o en lugar de F) también G) del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 3,5 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total, de al menos un **absorbedor de láser** seleccionado del grupo trióxido de antimonio, óxido de estaño, ortofosfato de estaño, titanato de bario, óxido de aluminio, hidroxifosfato de cobre, ortofosfato de cobre, difosfato de cobre y potasio, hidróxido de cobre, óxido de antimonio y estaño, trióxido de bismuto y antraquinona, reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

15 En una forma de realización, las composiciones contienen además de los componentes A) a G) o en lugar de F) y/o G) también H) del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 25 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,01 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total, de al menos **agente ignífugo** adicional diferente de cianurato de melamina (= componente D)), reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

20 De acuerdo con la invención, preferentemente se emplean agentes ignífugos libres de halógeno y/o libres de fósforo.

25 En una forma de realización, las composiciones contienen además de los componentes A) a H) o en lugar de F) y/o G) y/o H) también el componente K) del 0,01 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2 al 15 % en peso, en particular de manera muy especialmente preferente del 2 al 6 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total, de al menos un **material de relleno** distinto de los componentes B) y C), reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

30 En una forma de realización, las composiciones contienen además de los componentes A) a K) o en lugar de los componentes F) y/o G) y/o H) y/o K) también L) del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 al 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total, de al menos un **aditivo** adicional distinto de los componentes D) a E), reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

40 **Componente A)**

Como componente A), las composiciones contienen PA 6 o PA 66. Las copoliámidas a base de PA 6 y/o PA 66 se abarcan por el objeto de la presente invención.

45 La caracterización de las poliamidas empleada en el marco de la presente solicitud corresponde a la norma internacional, indicando la(s) primera(s) cifra(s) el número de átomos de C de la diamina de partida y la(s) última(s) cifra(s) el número de C del ácido dicarboxílico. Si se indica solo un número, tal como en el caso de la PA6, entonces esto significa que se ha partido de un ácido α,ω -aminocarboxílico o de la lactama derivada del mismo, en el caso de la PA 6, es decir, la ϵ -caprolactama; por lo demás se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, páginas 272 y siguientes., VDI Verlag, 1976.

50 Preferentemente, la poliamida 6 o la poliamida 66 que va a emplearse como componente A) tiene un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307 en el intervalo de 80 a 180 ml/g.

55 De manera especialmente preferente, la poliamida 6 que va a emplearse como componente A) tiene, según la norma mencionada y según el procedimiento mencionado anteriormente, un índice de viscosidad en el intervalo de 85 a 160 ml/g, de manera muy especialmente preferente un índice de viscosidad en el intervalo de 90 a 140 ml/g.

60 La poliamida 66 que va a emplearse como componente A) tiene, según el procedimiento mencionado anteriormente, de manera especialmente preferente un índice de viscosidad en el intervalo de 110 a 170 ml/g, de manera muy especialmente preferente un índice de viscosidad en el intervalo de 130 a 160 ml/g.

65 Por poliamidas termoplásticas se entienden, conforme a Hans Domininghaus en "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5ª edición (1998), página 14, poliamidas cuyas cadenas moleculares no presentan ninguna ramificación lateral o también que presentan ramificaciones laterales más o menos largas y en diferente número, que se reblandecen al calor y pueden conformarse prácticamente en cualquier forma.

Las poliamidas preferidas de acuerdo con la invención pueden producirse según distintos procedimientos y sintetizarse a partir de elementos constructivos muy diferentes y, en el caso de uso especial, pueden dotarse solas o en combinación de agentes auxiliares de procesamiento, estabilizadores o también componentes de aleación poliméricos, preferentemente elastómeros, para materiales con combinaciones de propiedades ajustadas especialmente. Son adecuadas también combinaciones con porcentajes de otros polímeros, preferentemente de polietileno, polipropileno, ABS, pudiendo emplearse dado el caso uno o varios compatibilizadores. Las propiedades de las poliamidas pueden mejorarse mediante la adición de elastómeros, por ejemplo con respecto a la resistencia al choque. La multitud de las posibilidades de combinación permite un número muy grande de productos con las más diversas propiedades.

Para la preparación de poliamidas se han conocido una pluralidad de modos de proceder, empleándose en función del producto final deseado, diferentes elementos constructivos monoméricos, distintos reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular deseado o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores previstos para más tarde.

Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación de poliamidas transcurren principalmente a través de la policondensación en la masa fundida. En el marco de la presente invención se entiende también la polimerización hidrolítica de lactamas como policondensación.

En el caso de las PA 6 y PA 66 que van a emplearse como componente A) se trata de poliamidas parcialmente cristalinas. Las poliamidas parcialmente cristalinas tienen, de acuerdo con el documento DE 10 2011 084 519 A1 una entalpía de fusión en el intervalo de 4 a 25 J/g, medida con el método de DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión. A diferencia de esto, las poliamidas amorfas tienen una entalpía de fusión inferior a 4 J/g, medida con el método de DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión.

Las poliamidas o copoliamidas que van a emplearse preferentemente de acuerdo con la invención como componente A) son aquellas que se preparan a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con al menos 5 miembros de anillo o aminoácidos correspondientes. Como eductos se tienen en cuenta preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos, de manera especialmente preferente ácido adípico, diaminas alifáticas, de manera especialmente preferente hexametildiamina, ácidos aminocarboxílicos, en particular ácido aminocaproico, o las lactamas correspondientes. Se incluyen las copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

La poliamida 6 que va a emplearse preferentemente como componente A) puede obtenerse a partir de ϵ -caprolactama. La poliamida 66 que va a emplearse preferentemente como componente A) puede obtenerse de hexametildiamina y ácido adípico.

Se prefieren además los compuestos principalmente a base de PA 6, PA 66 o a base de sus copoliamidas, en los que en un grupo poliamida en la cadena polimérica aparecen de 3 a 11 grupos metileno, en particular de manera muy especialmente preferente de 4 a 6 grupos metileno.

Componente B)

Como componente B), las composiciones contienen vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con una distribución del tamaño de partícula que presenta un d_{90} en el intervalo de 5 a 250 μm , preferentemente en el intervalo de 10 a 150 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80 μm , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25 μm . En este sentido se emplea preferentemente vidrio molido no en forma de fibra y no espumado, que presenta además un d_{10} en el intervalo de 0,3 a 10 μm , preferentemente en el intervalo de 0,5 a 6 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,7 a 3 μm . A este respecto se prefiere muy especialmente aquel vidrio molido no en forma de fibra y no espumado, que presenta así mismo un d_{50} en el intervalo de 3 a 50 μm , preferentemente en el intervalo de 4 a 40 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 5 a 30 μm .

Además de las citas bibliográficas citadas al principio, con respecto a los valores de d_{10} , d_{50} y d_{90} , a su determinación y su significado se remite también a Chemie Ingenieur Technik (72) páginas 273-276, 3/2000, Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim, 2000, según lo cual el valor de d_{10} es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 10% de la cantidad de partículas, el valor d_{50} es aquel tamaño de partícula por encima del cual se encuentra el 50 % de la cantidad de partículas (valor de la mediana) y el valor d_{90} es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 90 % de la cantidad de partículas. Dicha cita bibliográfica enseña la determinación de los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} mediante al menos un método del grupo de espectrometría de difracción de láser, espectrometría de difracción de luz blanca, análisis granulométrico, fotosedimentación, análisis de imágenes, medición de la longitud de la cuerda en partículas individuales y medición del tiempo de vuelo.

Preferentemente, un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a emplearse de acuerdo con la invención presenta un tamaño de partícula medio en el intervalo de 3 a 60 μm , en particular preferentemente en el intervalo de 15 a 30 μm . Los datos de la distribución del tamaño de partícula o de los tamaños de partícula se

refieren en este sentido a los denominados tamaños de partícula basados en superficie, en cada caso antes de la incorporación en el material de moldeo termoplástico. En este sentido se relacionan los diámetros de las superficies de las partículas de vidrio respectivas con las superficies de partículas esféricas imaginarias (esferas). Esto sucede preferentemente con un analizador de tamaños de partícula que trabaja según el principio de oscurecimiento láser de la empresa Ankersmid (Eye Tech® con el software EyeTech® contenido en el mismo y la célula de medición ACM-104, Ankersmid Lab, Oosterhout, Países Bajos). Como alternativa, la distribución del tamaño de partícula puede determinarse también de acuerdo con las citas bibliográficas citadas al principio a través de difracción láser. Para ello se suspende el vidrio que va a emplearse de acuerdo con la invención en una solución acuosa al 0,1 % de polifosfato de sodio y a continuación se mide por difracción láser con un analizador de tamaños de partícula del tipo LS 13320 de la empresa Beckman Coulter GmbH, Krefeld, Alemania.

De acuerdo con la invención, preferentemente el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado es en forma de partícula, no de forma cilíndrica y tiene una relación longitud con respecto a grosor inferior a 5, preferentemente inferior a 3, de manera especialmente preferente inferior a 2. El valor cero está naturalmente descartado.

Para delimitar la presente invención, por vidrio espumado que denomina con frecuencia también vidrio expandido, se entiende un vidrio en el que están incluidas burbujas de vidrio por ejemplo de aire o de dióxido de carbono. Esta inclusión de vidrio lleva sin embargo, a diferencia del vidrio no espumado que va a emplearse de acuerdo con la invención a una disminución de la densidad. El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a emplearse de acuerdo con la invención no experimenta por lo tanto ninguna disminución de densidad por posibles inclusiones de gas.

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

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

Los materiales de partida preferidos para la molienda para dar vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a emplearse de acuerdo con la invención son también residuos de vidrio, tal como se producen en particular en la fabricación de productos de vidrio como producto secundario indeseado y/o como producto principal que no cumple las especificaciones (los denominados Offspec-Ware). A esto pertenece en particular vidrio de desechos, de reciclaje y roto, tal como puede producirse en particular durante la fabricación de vidrio para ventanas o botellas, así como durante la fabricación de materiales de relleno y de refuerzo que contienen vidrio, en particular en forma de las denominadas tortas fundidas. El vidrio puede ser coloreado, prefiriéndose vidrio no coloreado como material de partida.

Como vidrio de partida para la molienda se tienen en cuenta en principio todos los tipos de vidrio tal como se describen por ejemplo en el documento DIN1259-1. Se prefieren vidrio de cal-sosa, vidrio flotado, vidrio de cuarzo, vidrio de plomo, vidrio de borosilicato, vidrio A y vidrio E, prefiriéndose especialmente vidrio de cal-sosa, vidrio de borosilicato, vidrio A y vidrio E, prefiriéndose muy especialmente vidrio A y vidrio E, en particular vidrio E. Con respecto a los datos físicos y la composición de vidrio E se remite a "[http://wiki.r-g.de/index.php?title= Glasfasern](http://wiki.r-g.de/index.php?title=Glasfasern)". El vidrio E molido no en forma de fibra y no espumado que va a emplearse de acuerdo con la invención en particular preferentemente se caracteriza por al menos una de las características mencionadas a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1

Propiedades del vidrio E	Unidad	vidrio E
Densidad	g/cm ³ a 20 °C	2,6
Resistencia a la tracción	MPa	3400
Módulo E de tracción	GPa	73
Alargamiento de rotura	%	3,5-4
Composición química	Unidad	Valor
SiO ₂	%	53-55
Al ₂ O ₃	%	14-15
B ₂ O ₃	%	6-8
CaO	%	17-22
MgO	%	<5

K ₂ O, Na ₂ O	%	<1
Otros óxidos	%	aproximadamente 1

Igualmente, de manera especialmente preferente para la fabricación del vidrio no espumado y no en forma de fibra que va a emplearse de acuerdo con la invención son clases de vidrio en las que el contenido de K₂O es inferior o igual al 2 % en peso con respecto a todos los componentes del vidrio. El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a emplearse de acuerdo con la invención puede adquirirse por ejemplo de la empresa Vitro Minerals Inc., Covington, GA, EE.UU. Se ofrece como el denominado CS Glass Powder en las especificaciones CS-325, CS-500 y CS-600 o también como LA400 (véase también "www.glassfillers.com" o Chris DeArmitt, Additives Feature, Mineral Fillers, COMPOUNDING WORLD, febrero de 2011, páginas 28-38 o "www.compoundingworld.com"). Para estos vidrios Vitro Minerals Inc. ofrece el n.º de CAS 65997-17-3 con la denominación óxido de vidrio.

El componente B) tiene preferentemente una densidad (no densidad aparente) según la norma ASTM C 693 en el intervalo de 2400 a 2700 kg/m³, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2400 a 2600 kg/m³ y se diferencia por lo tanto claramente del vidrio espumado (densidad = 100 - 165 kg/m³) vidrio espumado granulado (densidad = 130 - 170 kg/m³) y vidrio expandido (densidad = 110 - 360 kg/m³), véase también el folleto del producto AGY Pub. No. LIT-2006-111 R2 (02/06).

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

Los aminoalquiltrialcoxisilanos preferidos son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano o sus hidrolizados acuosos, prefiriéndose muy especialmente aminopropiltriethoxisilano.

Los aminoalquiltrialcoxisilanos se emplean preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,05 % en peso al 1,0 % en peso y de manera muy especialmente preferente en cantidades del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso con respecto al vidrio molido no espumado y no en forma de fibra B) para el recubrimiento de superficie.

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

En particular, puede emplearse MF7900 de Lanxess Deutschland GmbH, Colonia, un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado a base de vidrio E que contiene aproximadamente el 0,1 % en peso con un d90 de 54 µm, un d50 de 14 µm, un d10 de 2,4 µm y un tamaño de partícula medio de 21 µm, en cada caso con respecto a la superficie de partícula, que contiene aproximadamente el 0,1 % en peso de encolante de triethoxi(3-aminopropil)silano.

El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a emplearse de acuerdo con la invención, debido al procesamiento para dar la composición de acuerdo con la invención o para dar productos a partir de la composición de acuerdo con la invención o en el producto, puede presentar un valor d90 o d50 o valor d10 menor o un menor tamaño de partícula medio que las partículas molidas empleadas originalmente.

Componente C)

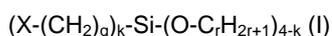
De acuerdo con "http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund" se diferencian fibras cortadas, denominadas también como fibras cortas, con una longitud en el intervalo de 0,1 a 1 mm, fibras largas con una longitud en el intervalo de 1 a 50 mm y fibras sin fin con una longitud L > 50 mm. Las fibras cortas se emplean en la técnica de fundición inyectada y pueden procesarse directamente con una extrusora. Las fibras largas pueden procesarse así mismo también en extrusoras. Se usan ampliamente en la inyección de fibras. A las fibras largas se añaden con frecuencia materiales duroplásticos como material de relleno. Las fibras sin fin se emplean como mechas o tejidos en plásticos reforzados con fibras. Los productos con fibras sin fin alcanzan los valores de rigidez y resistencia más altos. Además se ofrecen fibras de vidrio molidas, cuya longitud tras la molienda se encuentra normalmente en el intervalo de 70 a 200 µm.

Preferentemente, para el componente C) se emplean fibras de vidrio sin fin o fibras de vidrio largas cortadas con las longitudes indicadas anteriormente para las fibras.

De acuerdo con la invención, de manera especialmente preferente, para el componente C) se emplean fibras de vidrio largas cortadas con una longitud inicial en el intervalo de 1 a 50 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 a 10 mm, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 2 a 7 mm. Las fibras de vidrio del componente C) pueden presentar, debido al procesamiento para dar la masa de moldeo o para dar el producto en el material de moldeo o en el producto, un valor de d97 o d50 menor que las fibras de vidrio empleadas originalmente. De este modo, el valor medio aritmético de la longitud de las fibras de vidrio tras el procesamiento se encuentra con frecuencia solo aún en el intervalo de 150 µm a 300 µm.

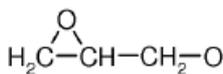
Las fibras de vidrio que van a emplearse preferentemente como componente C) tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 7 a 18 µm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 9 a 15 µm. Las fibras de vidrio del componente C) se dotan en una forma de realización preferida de un sistema de encolante adecuado o un agente adherente o sistema de agente adherente. Preferentemente se emplea un sistema de encolante o un agente adherente a base de silano.

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



en la que

X representa NH₂-, carboxil-, HO- o



q representa un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4,
 r representa un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2 y
 k representa un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

Agentes adherentes preferidos en particular son compuestos de silano del grupo amino-propiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes que contienen como sustituyente X un grupo glicídilo o un grupo carboxilo, prefiriéndose muy especialmente los grupos carboxilo.

Para el apresto de las fibras de vidrio que van a emplearse como componente C) se emplea el agente adherente, preferentemente los compuestos de silano de acuerdo con fórmula (I), preferentemente en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,25 al 1,5 % en peso y de manera muy especialmente preferente en cantidades del 0,5 al 1 % en peso, en cada caso con respecto al 100 % en peso de componente C).

De acuerdo con "http://www.r-g.de/wiki/Glasfasern" se producen fibras de vidrio en el procedimiento de hilatura en fundido (procedimiento de filamento continuo, de estirado de barras y de soplado con toberas). En el procedimiento de filamento continuo, aprovechando la fuerza de la gravedad, la masa de vidrio caliente fluye a través de cientos de agujeros de tobera de una placa giratoria de platina. Los hilos elementales se estiran en longitud ilimitada con una velocidad de 3 - 4 km/minuto.

El experto diferencia distintas clases de fibras de vidrio, de las que en este caso se enumeran por ejemplo algunas:

- Vidrio E, el material más usado con relación calidad-precio óptima (vidrio E de R&G)
- Vidrio H, fibras de vidrio huecas para peso reducido (tejido de fibras huecas de vidrio R&G 160 g/m² y 216 g/m²)
- Vidrio R, S, para requisitos mecánicos elevados (vidrio S2 de R&G)
- Vidrio D, vidrio de borosilicato para requisitos eléctricos elevados
- Vidrio C, con elevada resistencia química
- Vidrio de cuarzo, con alta resistencia a la temperatura

Ejemplos adicionales se encuentran en "http://de.wikipedia.org/wiki/Glasfaser". Para el refuerzo de plástico, las fibras de vidrio E han obtenido la mayor importancia. E representa vidrio electrolítico, dado que originalmente se empleó sobre todo en la industria eléctrica.

Para la fabricación de vidrio E se producen masas fundidas de vidrio de cuarzo puro con aditivos de piedra caliza, caolín y ácido bórico. Estas contienen además de dióxido de silicio diferentes cantidades de distintos óxidos de metal. La composición determina las propiedades de los productos. De acuerdo con la invención se emplea preferentemente al menos una clase de fibras de vidrio del grupo vidrio E, vidrio H, vidrio R,S, vidrio D, vidrio C y vidrios de cuarzo, de manera especialmente preferente fibras de vidrio de vidrio E.

Las fibras de vidrio de vidrio E son el material de refuerzo más ampliamente extendido. Las propiedades de resistencia corresponden a las de los metales (por ejemplo aleaciones de Al), siendo el peso específico de los materiales laminados menor que el de los metales. Las fibras de vidrio E son incombustibles, resistentes al calor hasta aproximadamente 400 °C y resistentes contra la mayoría de los productos químicos e influencias de la intemperie.

Componente D)

Como componente D), las composiciones de acuerdo con la invención contienen cianurato de melamina [n.º de CAS 37640-57-6]. Por cianurato de melamina se entiende el producto de reacción de cantidades preferentemente equimolares de melamina y ácido cianúrico o ácido isocianúrico. Entre estos figuran, entre otros, todas las cualidades de producto habituales en el comercio y comercialmente disponibles. Ejemplos de ello son, entre otros, Melapur® MC 25 y Melapur® MC50 (empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania). El cianurato de melamina que va a emplearse de acuerdo con la invención se compone preferentemente de partículas con diámetros de partícula medios de 0,1 µm a 100 µm, de manera especialmente preferente de 0,1 µm a 30 µm, de manera muy especialmente preferente de 0,1 µm a 7 µm y puede tratarse en superficie o estar recubierto con agentes conocidos o encolante. Entre estos figuran preferentemente compuestos orgánicos que pueden aplicarse en forma monomérica, oligomérica y/o polimérica sobre el cianurato de melamina. De manera particularmente preferente, pueden usarse sistemas de recubrimiento que se basan en compuestos que contienen silicio, en particular silanos organofuncionalizados u organosilanos. Los recubrimientos con componentes inorgánicos son así mismo posibles.

Componente E)

El dióxido de titanio que va a emplearse como componente E) [n.º de CAS 13463-67-7] tiene preferentemente un tamaño de partícula medio en el intervalo de 90 nm a 2000 nm. Para el dióxido de titanio que va a emplearse de acuerdo con la invención como componente E) se tienen en cuenta pigmentos de dióxido de titanio, cuyo cuerpo de base puede producirse según el procedimiento de sulfato (SP) o cloruro (CP) y tener la estructura de anatasa y/o rutilo, preferentemente la estructura de rutilo. El cuerpo de base no tiene que estar estabilizado, sin embargo se prefiere una estabilización especial: en el caso del cuerpo de base de CP mediante un dopado con Al del 0,3-3,0 % en peso (calculado como Al₂O₃) y un exceso de oxígeno en la fase gaseosa durante la oxidación del tetracloruro de titanio para dar dióxido de titanio de al menos el 2 %; en el caso de cuerpo de base SP mediante un dopado preferentemente con Al, Sb, Nb o Zn. Se prefiere especialmente una "ligera" estabilización con Al, o en el caso de mayores cantidades de dopado con Al, una compensación con antimonio. En el caso del uso de dióxido de titanio como pigmento blanco en pinturas y lacas, plásticos etc. se conoce que las reacciones fotocatalíticas indeseadas generadas mediante absorción UV llevan a la descomposición del material pigmentado. A este respecto, los pigmentos de dióxido de titanio absorben en la región de luz ultravioleta cercano, de modo que se generan pares electrón-hueco, que generan radicales altamente reactivos sobre la superficie de dióxido de titanio. Los radicales formados tienen como consecuencia la degradación del aglutinante en medios orgánicos. De acuerdo con la invención preferentemente, para reducir la fotoactividad del dióxido de titanio, este se trata posteriormente de manera inorgánica, de manera especialmente preferente con óxidos de Si y/o Al y/o Zr y/o mediante el uso de compuestos de Sn.

Preferentemente, la superficie de dióxido de titanio pigmentados está cubierta con precipitaciones amorfas de hidratos de óxido de los compuestos SiO₂ y/o Al₂O₃ y/u óxido de zirconio. La envuelta de Al₂O₃ facilita la dispersión del pigmento en la matriz polimérica, la envuelta de SiO₂ dificulta el intercambio de carga en la superficie de pigmento e impide con ello la degradación del polímero.

De acuerdo con la invención, el dióxido de titanio se dota preferentemente de recubrimientos orgánicos hidrófilos y/o hidrófobos, en particular de siloxanos o polialcoholes.

El dióxido de titanio que va a emplearse de acuerdo con la invención como componente E) presenta preferentemente un tamaño de partícula medio en el intervalo de 90 nm a 2000 nm, preferentemente en el intervalo de 200 nm a 800 nm.

Productos que pueden obtenerse comercialmente son por ejemplo Kronos® 2230, Kronos® 2225 y Kronos® vlp7000 de la empresa Kronos, Dallas, EE.UU.

El dióxido de titanio puede emplearse directamente como polvo o en forma de mezclas madre, prefiriéndose en el caso de las mezclas madre las mezclas madre a base de poliamida. Como alternativa, pueden usarse también mezclas madre de dióxido de titanio a base de policarbonato, poli(tereftalato de butileno), polietileno, polietileno injertado con anhídrido de ácido maleico y/o polipropileno injertado con anhídrido de ácido maleico, pudiendo usarse también una mezcla de los polímeros mencionados para la mezcla madre.

En una forma de realización la invención se refiere a composiciones en las que se prescinde del componente E) dióxido de titanio, cuando como componente C) se emplean fibras sin fin con una longitud inicial L > 50 mm.

Componente F)

5 Los lubricantes y/o agentes de desmoldeo que van a emplearse en una forma de realización preferida de las composiciones de acuerdo con la invención como componente F) son preferentemente ácidos grasos de cadena larga, en particular ácido esteárico o ácido behénico, sus sales, en particular estearato de Ca o Zn, así como sus derivados de éster o derivados de amida, en particular etilen-bis-estearilamida, ceras de Montana así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

10 Las ceras de Montana en el sentido de la presente invención son mezclas de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados, con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C. De acuerdo con la invención se emplean de manera especialmente preferente lubricantes y/o agentes de desmoldeo del grupo de los ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, con 8 a 40 átomos de C con alcoholes saturados alifáticos o aminas con 2 a 40 átomos de C así como sales de metal de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C. De manera muy especialmente preferente se emplea al menos un lubricante y/o agente de desmoldeo del grupo etilen-bis-estearilamida, estearato de calcio y dimontanato de etilenglicol.

15 En particular se emplea preferentemente estearato de calcio [n.º de CAS 1592-23-0] o etilen-bis-estearilamida [n.º de CAS 110-30-5].

20 En particular de manera especialmente preferente se emplea etilen-bis-estearilamida (Loxiol® EBS de Emery Oleochemicals).

Componente G)

25 Como componente G) se emplea al menos un absorbedor de láser. De acuerdo con Kunststoffe 8, 2008, 119 - 121 se trata a este respecto de absorbedores de luz láser, preferentemente para rotular productos de plástico. El absorbedor de láser que va a emplearse como componente G) se selecciona preferentemente del grupo trióxido de antimonio, óxido de estaño, ortofosfato de estaño, titanato de bario, óxido de aluminio, hidroxifosfato de cobre, ortofosfato de cobre, difosfato de cobre y potasio, hidróxido de cobre, óxido de antimonio y estaño, trióxido de bismuto y antraquinona. Se prefieren especialmente trióxido de antimonio y óxido de antimonio y estaño. Se prefiere muy especialmente trióxido de antimonio.

35 El absorbedor de láser, en particular el trióxido de antimonio, puede emplearse directamente como polvo o en forma de mezclas madre. Las mezclas madre preferidas son aquellas a base de poliamida o aquellas a base de poli(tereftalato de butileno), polietileno, polipropileno, copolímero de polietileno-polipropileno, polietileno injertado con anhídrido de ácido maleico y/o polipropileno injertado con anhídrido de ácido maleico, pudiendo emplearse los polímeros para la mezcla madre de trióxido de antimonio individualmente o en mezcla. De manera muy especialmente preferente se emplea trióxido de antimonio en forma de una mezcla madre a base de poliamida 6.

40 El absorbedor de láser puede emplearse individualmente o como mezcla de varios absorbedores de láser.

45 Los absorbedores de láser pueden absorber luz láser de una determinada longitud de onda. En la práctica, esta longitud de onda se encuentra en el intervalo de 157 nm a 10,6 µm. Ejemplos de láseres de estas longitudes de onda se describen en el documento WO2009/003976 A1. Preferentemente se emplean láseres de Nd:YAG, con los que pueden realizarse longitudes de onda de 1064, 532, 355 y 266 nm y láseres de CO₂.

Componente H)

50 En una forma de realización, las composiciones de acuerdo con la invención como componente H) pueden contener además de cianurato de melamina (componente D)) al menos un agente ignífugo distinto del componente D), preferentemente un agente ignífugo libre de halógeno y/o libre de fósforo.

55 Los agentes ignífugos libres de halógeno y/o libres de fósforo preferidos son agentes ignífugos que contienen nitrógeno, que se emplean individualmente o en mezcla.

60 Los agentes ignífugos que contienen nitrógeno preferidos son los productos de reacción de triclorotriazina, piperazina y morfolina de acuerdo con n.º de CAS 1078142-02-5, en particular MCA PPM Triazin HF de la empresa MCA Technologies GmbH, Biel- Benken, Suiza, y productos de condensación de melamina tales como por ejemplo Melem, Melam, Melon o compuestos altamente condensados de este tipo.

Los compuestos que contienen nitrógeno inorgánicos preferidos son sales de amonio.

65 Así mismo pueden emplearse también sales de ácidos sulfínicos alifáticos y aromáticos y aditivos ignífugos minerales tales como hidróxido de aluminio y/o magnesio, hidratos de carbonato de Ca-Mg (por ejemplo documento DE-A 4 236 122).

Se tienen en cuenta así mismo sinergistas de agentes ignífugos del grupo de los compuestos de metal que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre, preferentemente óxido de zinc, borato de zinc, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, sulfuro de zinc, óxido de molibdeno, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de calcio, nitruro de titanio, nitruro de boro, nitruro de magnesio, nitruro de zinc, fosfato de zinc, fosfato de calcio, borato de calcio, borato de magnesio o mezclas de los mismos.

En una forma de realización alternativa pueden emplearse como componente H) también – siempre que sea necesario – agentes ignífugos que contienen halógeno y/o que contienen fósforo.

Los agentes ignífugos que contienen halógeno preferidos son compuestos halogenados orgánicos habituales en el comercio, de manera especialmente preferente etilen-1,2-bistetrabromoftalimida, decabromodifeniletano, oligómero de tetrabromobisfenol-A-epoxi, tetrabromobisfenol-A-oligocarbonato, tetraclorobisfenol-A-oligocarbonato, polipentabromobencilacrilato, poliestireno bromado o polifenil éter bromado, que pueden emplearse solos o en combinación con sinergistas, en particular trióxido de antimonio o pentóxido de antimonio.

Los agentes ignífugos que contienen fósforo preferidos son fósforo bruto, fosfinatos de metal, en particular fosfinato de aluminio o fosfinato de zinc, fosfonatos de metal, en particular fosfonato de aluminio, fosfonato de calcio o fosfonato de zinc, derivados de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxidos (derivados de DOPO), resorcinol-bis-(difenilfosfato) (RDP), inclusive oligómeros así como bisfenol-A-bis-difenilfosfato (BDP) inclusive oligómeros, así mismo bis(dietilfosfinato) de zinc, tris(dietilfosfinato) de aluminio, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, poli(fosfato de aluminio) de melamina, poli(fosfato de zinc) de melamina u oligómeros de fenoxifosfazeno y mezclas de los mismos.

Otros agentes ignífugos que van a emplearse como componente H) son formadores de carbón, de manera especialmente preferente resinas de fenol-formaldehído, policarbonatos, poliimididas, polisulfonas, polietersulfonas o polietercetonas así como agentes antigoteo, en particular polímeros de tetrafluoroetileno.

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

Componente K)

Como componente K), las composiciones contienen al menos un material de relleno o material de refuerzo adicional, distinto de los componentes B) y C).

A este respecto pueden emplearse también mezclas de dos o varios materiales de relleno y/o materiales de refuerzo distintos, preferentemente a base de talco, mica, silicato, cuarzo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, minerales a nanoescala, de manera especialmente preferente montmorillonitas o nano-bohemita, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o materiales de relleno en forma de fibra y/o materiales de refuerzo a base de fibras de carbono. Preferentemente se emplean materiales de relleno en forma de partículas, minerales, a base de talco, mica, silicato, cuarzo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato y/o sulfato de bario. De manera especialmente preferente se emplean materiales de relleno en forma de partículas, minerales, a base de talco, wollastonita y/o caolín.

De manera especialmente preferente se emplean así mismo también materiales de relleno minerales aciculares. Por materiales de relleno minerales aciculares se entiende de acuerdo con la invención un material de relleno mineral con carácter acicular fuertemente marcado. Preferentemente se mencionan wollastonitas aciculares. Preferentemente, el material de relleno mineral acicular presenta una relación longitud : diámetro en el intervalo de 2:1 a 35:1, de manera especialmente preferente en el intervalo de 3:1 a 19:1, en particular preferentemente en el intervalo de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula medio de los materiales de relleno minerales aciculares se encuentra en menos de 20 µm, de manera especialmente preferente en menos de 15 µm, en particular preferentemente en menos de 10 µm, determinado con un granulómetro CILAS.

Los materiales de relleno y/o materiales de refuerzo que van a emplearse como componente K) están modificados en superficie, preferentemente con un agente adherente o sistema de agente adherente, de manera especialmente preferente a base de silano. El tratamiento previo, sin embargo, no es forzosamente necesario. Como agente adherente se tienen en cuenta así mismo los compuestos de silano ya descritos anteriormente de fórmula general (I).

Para el apresto del componente K) se emplean los compuestos de silano en general en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, preferentemente del 0,25 al 1,5 % en peso y en particular del 0,5 al 1 % en peso con respecto al material de relleno mineral para el recubrimiento de superficie.

También los materiales de relleno del componente K), debido al procesamiento para dar la composición o para dar el producto a partir de la composición o en el producto, pueden presentar un valor d97 o d50 menor que los materiales de relleno empleados originalmente.

Componente L)

- 5 Los aditivos preferidos que van a emplearse como componente L) son antioxidantes, estabilizadores UV, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a la hidrólisis, termoestabilizadores, antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, agentes auxiliares de procesamiento, modificadores de la resistencia al impacto, colorantes, pigmentos y modificadores elastoméricos. Los aditivos pueden emplearse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.
- 10 Preferentemente se emplea como antioxidante Lowinox® HD 98, 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-N,N'-hexametilendipropionamida [n.º de CAS 23128-74-7].
- Como estabilizadores UV se emplean preferentemente resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.
- 15 Como colorante se emplean preferentemente pigmentos inorgánicos, en particular azul ultramarino, óxido de hierro, sulfuro de zinc o negro de humo, además pigmentos orgánicos, preferentemente ftalocianinas, quinacridonas, perileno así como colorantes, preferentemente nigrosina y antraquinonas.
- 20 Como termoestabilizador se emplean preferentemente fenoles con impedimento estérico y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos o sus mezclas. De manera especialmente preferente se emplean fenoles con impedimento estérico solos o en combinación con fosfitos, prefiriéndose muy especialmente el uso de N,N'-bis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionil]hexametilendiaminas (por ejemplo Irganox® 1098 de la empresa BASF SE, Ludwigshafen. Alemania) [n.º de CAS 23128-74-7].
- 25 Como agente de nucleación se emplean preferentemente fosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio o dióxido de silicio así como de manera muy especialmente preferente talco [n.º de CAS 14807-96-6], no siendo excluyente esta enumeración.
- 30 Como agente auxiliar de flujo se emplean preferentemente copolímeros de al menos una α -olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático. Se prefieren especialmente a este respecto copolímeros, en los que la α -olefina está construida a partir de eteno y/o propeno y el éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico contiene como componente de alcohol grupos alquilo lineales o ramificados con 6 a 20 átomos de C. Se prefiere muy especialmente éster (2-etil)-hexílico de ácido acrílico. Los copolímeros adecuados como agente auxiliar de flujo de acuerdo con la invención se caracterizan, además de la composición, también por el bajo peso molecular. Por consiguiente, para las composiciones que deben protegerse de acuerdo con la invención frente a la degradación térmica, son adecuados sobre todo copolímeros que presentan un valor de MFI medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg de al menos 100 g / 10 min, preferentemente de al menos 150 g / 10 min, de manera especialmente preferente de al menos 300 g / 10 min. El índice de fluidez, MFI, sirve para la caracterización del flujo de una masa fundida de un material termoplástico y está sujeto a las normas ISO 1133 o ASTM D 1238. El MFI o todos los datos con respecto al MFI en el contexto de la presente invención se refieren o se midieron o determinaron de manera normalizada según la norma ISO 1133 a 190 °C y un peso de ensayo de 2,16 kg.
- 40
- 45 Los plastificantes que van a emplearse preferentemente como componente L) son éster dioctílico de ácido ftálico, éster dibencilico de ácido ftálico, éster butilbencilico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos o N-(n-butil)bencenosulfonamida.
- 50 Los modificadores elastoméricos que van a emplearse como componente L) comprenden preferentemente, entre otros, uno o varios polímeros de injerto de
- L.1 del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 30 al 90 % en peso, de al menos de un monómero de vinilo y
- L.2 del 95 al 5 % en peso, preferentemente del 70 al 10 % en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C.
- 55
- La base de injerto L.2 tiene en general un tamaño de partícula medio (valor d50) de 0,05 a 10 μ m, preferentemente de 0,1 a 5 μ m, de manera especialmente preferente de 0,2 a 1 μ m.
- 60
- Los monómeros para L.1 son preferentemente mezclas de
- L.1.1 del 50 al 99 % en peso de compuestos vinilaromáticos y/o compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo, en particular estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno, y/o éster alquílico (C₁-C₈) de ácido metacrílico, en particular. metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y
- 65

L.1.2 del 1 al 50 % en peso de cianuros de vinilo, en particular nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o éster alquílico (C_1-C_8) de ácido (met)acrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados, en particular anhídridos e imidas de ácidos carboxílicos insaturados, en particular anhídrido de ácido maleico o N-fenil-maleinimida.

5 Los monómeros L.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros L.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico, metacrilato de glicidilo y metacrilato de metilo.

10 Monómeros L.1.1 especialmente preferidos son estireno y monómeros L.1.2 especialmente preferidos son acrilonitrilo.

15 Bases de injerto L.2 adecuadas para los polímeros de injerto que van a emplearse en los modificadores elastoméricos son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EPDM, es decir, aquellos a bases de etileno/propileno y opcionalmente dieno, así mismo cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo. EPDM representa caucho de etileno-propileno-dieno.

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

25 Bases de injerto L.2 especialmente preferidas son polímeros de ABS (ABS de emulsión, masa y suspensión) representando ABS acrilonitrilo-butadieno-estireno, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 22 (=GB-A 1 409 275) o en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, volumen 19 (1980), página 280 y siguientes. El porcentaje de gel de la base de injerto L.2 asciende preferentemente al menos al 30 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 40 % en peso (medido en tolueno).

30 Los modificadores elastoméricos o polímeros de injerto se preparan mediante polimerización por radicales, preferentemente mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en disolución o en masa, en particular mediante polimerización en emulsión o en masa.

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

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

45 Los cauchos de acrilato igualmente adecuados se basan en bases de injerto L.2 que son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, opcionalmente con hasta el 40 % en peso, con respecto a L.2 de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos C_1-C_8 , preferentemente éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; éster haloalquílico, preferentemente éter halo-alquílico C_1-C_8 , tal como acrilato de cloroetilo, éster glicidílico así como mezclas de estos monómeros. A este respecto se prefieren especialmente polímeros de injerto con acrilato de butilo como núcleo y metacrilatos de metilo como envuelta, en particular, Paraloid® EXL2300, empresa Dow Corning Corporation, Midland Michigan, EE.UU.

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

60 Monómeros de reticulación preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos, que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

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

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

5 "Otros" monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables preferidos, que además de ésteres de ácido acrílico pueden servir opcionalmente para la preparación de la base de injerto L.2, son acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil C₁-C₆ éter, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferidos como base de injerto L.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

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

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

20 En una forma de realización preferida, la presente invención se refiere a composiciones que contienen

25 A) del 5 al 92,79 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 80 % en peso de poliamida 6,

30 B) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 50 % en peso de un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un d90 determinado mediante difracción láser en el intervalo de 5 a 250 μ m, preferentemente en el intervalo de 10 a 150 μ m, de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80 μ m, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25 μ m,

35 C) del 2 al 8 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en peso de fibras de vidrio,

D) del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso de cianurato de melamina,

E) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2 % en peso de dióxido de titanio y

40 H) del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 25 % en peso de etilen-bis-estearilamida, con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

45 En una forma de realización preferida, la presente invención se refiere a composiciones que contienen

A) del 5 al 92,79 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 80 % en peso de poliamida 66,

50 B) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 50 % en peso de un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un d90 determinado mediante difracción láser en el intervalo de 5 a 250 μ m, preferentemente en el intervalo de 10 a 150 μ m, de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80 μ m, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25 μ m,

55 C) del 2 al 8 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en peso de fibras de vidrio,

D) del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso de cianurato de melamina,

60 E) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2 % en peso de dióxido de titanio y

65 H) del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 25 % en peso de etilen-bis-estearilamida, con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

En una forma de realización preferida, la presente invención se refiere a composiciones que contienen

- 5 A) del 5 al 92,78 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 80 % en peso de poliamida 6,
- 10 B) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 50 % en peso de un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un d90 determinado mediante difracción láser en el intervalo de 5 a 250 μm , preferentemente en el intervalo de 10 a 150 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80 μm , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25 μm ,
- 15 C) del 2 al 8 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en peso de fibras de vidrio,
- D) del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso de cianurato de melamina,
- E) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2 % en peso de dióxido de titanio,
- 20 H) del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 25 % en peso de etilen-bis-estearilamida, y
- 25 L) del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 al 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-N,N'-hexametileno dipropionamida, con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

En una forma de realización preferida, la presente invención se refiere a composiciones que contienen

- 30 A) del 5 al 92,78 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 80 % en peso de poliamida 66,
- 35 B) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 50 % en peso de un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un d90 determinado mediante difracción láser en el intervalo de 5 a 250 μm , preferentemente en el intervalo de 10 a 150 μm , de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80 μm , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25 μm ,
- 40 C) del 2 al 8 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 6 % en peso de fibras de vidrio,
- D) del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso de cianurato de melamina,
- 45 E) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2 % en peso de dióxido de titanio,
- H) del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 25 % en peso de etilen-bis-estearilamida, y
- 50 L) del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 al 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-N,N'-hexametileno dipropionamida, con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

Procedimiento

- 55 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de productos, preferentemente de componentes eléctricos, de manera especialmente preferente de interruptores protectores de defecto de corriente y de interruptores automáticos, de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >16 A, en particular preferentemente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >32 A, en particular de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >64 A mediante el uso de las composiciones de acuerdo con la invención en la fundición inyectada inclusive el procedimiento especial GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectil), en procedimientos de extrusión, inclusive en la extrusión de perfiles, o en el moldeo por soplado.
- 65 Para la fabricación de estos productos se mezclan los componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención en primer lugar en al menos una herramienta de mezclado y esta mezcla presente entonces como

material de moldeo se alimenta mediante al menos una salida de herramienta de mezclado o bien al procesamiento adicional directo, o bien se expulsa como hebra y por medio de un granulador, preferentemente un cilindro portacuchillas giratorio, se corta en granulados de longitud deseada, para poner a disposición para un procesamiento posterior.

5 Dado que la mayoría de transformadores necesitan plástico en forma de granulado, la granulación desempeña un papel cada vez más importante. Se diferencia fundamentalmente entre separación por pared caliente y fría. En función del procesamiento resultan de esto distintas formas de grano. En el caso de la separación por pared caliente se obtienen el granulado que contiene las composiciones de acuerdo con la invención en forma de perlas o de lantejas, en el caso de la separación por pared fría se obtiene el granulado que contiene las composiciones de acuerdo con la invención en formas cilíndricas o en forma de dado. Las composiciones de acuerdo con la invención en forma de granulado se obtienen preferentemente mediante separación por pared fría.

15 El experto es libre de emplear distintas herramientas de mezclado que sean adecuadas para conseguir un resultado de mezclado óptimo en cuanto a una mezcla de los componentes en las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención. Una extrusora es una herramienta de mezclado preferida en el sentido de la presente invención. Extrusoras preferidas son extrusoras de un solo husillo o extrusoras de doble husillo así como los subgrupos respectivos, de manera muy especialmente preferente extrusoras de un solo husillo convencionales, extrusoras de un solo husillo de transporte eficaz, extrusoras de doble husillo de sentido contrario o extrusoras de doble husillo del mismo sentido. Estas son conocidas por el experto por Technische Thermoplaste 4. Polyamide, Hrsg.: G. W. Becker y D. Braun, Carl Hanser Verlag, 1998, páginas 311-314 así como K. Brast, Dissertation "Verarbeitung von Langfaser-verstärkten Thermoplasten im direkten Plastifizier-/Pressverfahren", Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2001, páginas 30 - 33.

25 A partir de las presentes composiciones de acuerdo con la invención como material de moldeo o granulado se producen mediante procedimientos de conformación, por último, los productos de acuerdo con la invención, preferentemente productos eléctricos o electrónicos. Los procedimientos de conformación preferidos son la fundición inyectada o la extrusión.

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

35 El Procedimiento de la fundición inyectada se caracteriza porque la composición que va a emplearse de acuerdo con la invención, preferentemente en forma granulada, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección bajo presión en una cavidad templada. Después del enfriamiento (solidificación) de la masa se desmolda la pieza de fundición inyectada. Se diferencian a este respecto las etapas de trabajo

1. Plastificar / fundir

2. Fase de inyección (proceso de llenado)

45 3. Fase de presión posterior (debido a la contracción térmica durante la cristalización)

4. Desmoldeo.

50 Una máquina de moldeo por inyección se compone de una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas tensoras fijas y móviles para la herramienta, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramienta móvil (articulación de palanca articulada o unidad de cierre hidráulico).

55 Una unidad de inyección comprende el cilindro que puede calentarse eléctricamente, el accionamiento de los husillos (motor, mecanismo de engranaje) y la hidráulica para desplazar los husillos y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir la composición que va a emplearse de acuerdo con la invención, en particular en forma de granulado, dosificarla, inyectarla y presionarla posteriormente (debido a la contracción). El problema del reflujo de la masa fundida dentro de los husillos (flujo de fuga) se resuelve mediante bloqueos de reflujo.

60 En la herramienta de fundición inyectada se disuelve entonces la masa fundida que entra, se enfría y con ello se fabrica el componente acabado. Para ello son necesarias siempre dos mitades de herramienta. En la fundición inyectada se diferencian los siguientes complejos funcionales

65

- Sistema de punto de inyección
- Piezas insertadas de formación de molde
- 5 - Ventilación
- Alojamiento de máquina y de fuerza
- Sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- 10 - Temple

Los procedimientos especiales de fundición inyectada GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y técnica de inyección de proyectil (PIT) son procedimientos de fundición inyectada especializados para la fabricación de piezas de trabajo huecas. Una diferencia con la fundición inyectada convencional consiste en una etapa de trabajo especial hacia el final de la fase de llenado de herramienta o tras un llenado parcial definido del molde de colada. En la etapa de trabajo específica de procedimiento se inyecta un medio de proceso a través de un denominado inyector en el núcleo fundido de la pieza moldeada por inyección previa para la formación de cavidades. A este respecto se trata de gas – por regla general nitrógeno – en el caso de la GIT y agua en el caso de la WIT. En el caso de la PIT se introduce un proyectil en el núcleo fundido y de esta manera se forma una cavidad.

A diferencia de la fundición inyectada, en la extrusión se emplea una hebra de plástico conformada sin fin, que contiene la composición de acuerdo con la invención, en una extrusora, siendo la extrusora una máquina para la fabricación de piezas moldeadas termoplásticas. Se diferencian

- extrusora de un solo husillo y extrusora de doble husillo así como los subgrupos respectivos,
- extrusoras de un solo husillo convencionales, extrusora de un solo husillo de transporte eficaz,
- 30 - extrusoras de doble husillo de sentido contrario y extrusoras de doble husillo del mismo sentido.

Los perfiles en el sentido de la presente invención son elementos (constructivos), que presentan a lo largo de toda su longitud una sección transversal idéntica. Estos pueden producirse en procedimientos de extrusión de perfiles. Las etapas de procedimiento fundamentales del procedimiento de procedimientos de extrusión de perfiles son:

- 35 1. Plastificar y proporcionar la masa fundida termoplástica en una extrusora,
2. Extrusión de la hebra fundida termoplástica mediante un manguito calibrador, que presenta la sección transversal del perfil que va a extruirse,
- 40 3. Enfriamiento del perfil extruido en una mesa calibradora,
4. Transporte del perfil con una salida detrás de la mesa calibradora,
- 45 5. Tronzar el perfil sin fin previo en una instalación de corte,
6. Reunir los perfiles tronzados en una mesa de recogida.

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

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

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

- 60 1. Plastificar y proporcionar la masa fundida termoplástica en una extrusora,
2. Desviar la masa fundida en un movimiento de flujo perpendicular hacia abajo y el conformado de una "preforma" fundida en forma de tubo flexible,
- 65 3. Rodear la preforma suspendida libremente por un molde que consiste, por regla general, en dos semiconchas, la herramienta de moldeo por soplado,

4. Introducir una espiga de soplado o una (dado el caso varias) aguja(s) de soplado,
5. Soplar la preforma plástica contra la pared enfriada de la herramienta de moldeo por soplado, donde el plástico se enfría, se endurece y adopta la forma definitiva de la pieza moldeada,
6. Abrir el molde y extraer la pieza moldeada por soplado,
7. Retirar los residuos de "burbujas" en ambos extremos de la pieza de moldeo por soplado.

10 Al procesamiento posterior pueden seguirle etapas adicionales.

Por medio de moldeo por soplado con extrusión estándar pueden producirse también productos con geometría compleja y curvaturas multiaxiales. No obstante se obtienen entonces productos que presentan un gran porcentaje de material aplastado, sobrante, y presentan en grandes zonas un cordón de soldadura.

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

25 En el procedimiento de moldeo por soplado con aspiración, también denominado soplado por aspiración, se transporta la preforma directamente desde la tobera de la cabeza del tubo flexible hasta el molde de soplado cerrado y se "aspira" a través de una corriente de aire a través del molde de soplado. Después de salir el extremo inferior de la preforma del molde de soplado, se aplasta este mediante elementos de cierre por arriba y por abajo, y le siguen el proceso de soplado y enfriamiento (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 123).

30 **Uso**

Es objeto de la presente invención también el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como materiales de moldeo en la fundición inyectada, inclusive el procedimiento especial GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectil), en procedimientos de extrusión, preferentemente en la extrusión de perfiles, en el moldeo por soplado, de manera especialmente preferente moldeo por soplado con extrusión convencional, procedimiento de moldeo por soplado con extrusión 3D o procedimiento de moldeo por soplado con aspiración, para producir a partir de estas productos de acuerdo con la invención.

40 La presente invención se refiere también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la fabricación de productos, preferentemente de componentes eléctricos, de manera especialmente preferente interruptores de protectores de defecto de corriente e interruptores automáticos, de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >16 A, en particular preferentemente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >32 A, en particular de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >64 A.

45 **Ejemplos**

Para detectar las mejoras de las propiedades descritas de acuerdo con la invención, se prepararon en primer lugar mediante combinación, composiciones de plástico correspondientes. Los componentes individuales de acuerdo con la Tabla 2 se mezclaron para ello en una extrusora de doble árbol (ZSK 25 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania)) a temperaturas entre 240 y 280 °C, se expulsó como hebra, se enfrió hasta que podía granularse y se granuló. Después del secado (por regla general dos días a 70 °C en la estufa de secado de vacío) tuvo lugar el procesamiento del granulado a temperaturas en el intervalo de 240 a 280 °C para dar probetas normalizadas para los ensayos respectivos.

55 La resistencia al filamento incandescente se determinó por medio del ensayo de filamento incandescente GWFI (Glow-Wire Flammability-Index) según la norma IEC 60695-2-12 en placas redondas con un diámetro de 80 mm y un grosor de 0,75 mm.

60 La resistencia al choque Charpy se determinó según la norma ISO 179-1 eU en probetas recién inyectadas de dimensiones 80 mm • 10 mm • 4 mm.

0161

65 La resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y el módulo de tracción se determinaron de acuerdo con la norma ISO 527-1/-2 en barras con hombro tipo 1A (dimensiones 170 mm • 10 mm • 4 mm).

ES 2 628 838 T3

La estabilidad térmica se determinó según la norma ISO 75-1,-2 con una tensión de flexión aplicada de 1,8 MPa (HDT-A) en probetas de dimensiones 80 mm • 10 mm • 4 mm.

5 La contracción de moldeo, en cada caso en paralelo y en perpendicular a la dirección de inyección, se determinó según la norma ISO 294-4 en probetas de dimensiones 60 mm • 60 mm • 2 mm a una temperatura de medición de 260 °C y una temperatura de herramienta de 80 °C a 600 bar de compresión.

10 Como medida para la isotropía se calculó a continuación el estiraje como cociente de contracción de moldeo en paralelo a la dirección de inyección y contracción de moldeo en perpendicular a la dirección de moldeo. Para la isotropía así calculada puede hablarse de materiales de poco estiraje a partir de valores por encima de 0,8.

15 De este modo, por ejemplo una poliamida 6 habitual en el comercio con el 30 % en peso de fibras de vidrio, presenta una contracción de moldeo del 0,3% / 0,7% [en paralelo/en perpendicular], lo que lleva entonces, según la fórmula mencionada anteriormente, a un valor para la isotropía de solo 0,4 y, por lo tanto, significa un fuerte estiraje.

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

En los ensayos se usaron:

componente A): poliamida 6 (Duretan® B26, empresa Lanxess Deutschland GmbH, Colonia, Alemania) [n.º de CAS 25038-54-4]
 25 c 32131-17-2]
 componente B): MF7900 de la empresa Lanxess Deutschland GmbH, Colonia, Alemania. [Un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado a base de vidrio E que contiene aproximadamente el 0,1 % en peso de encolante de trietoxi(3-aminopropil)silano B') con un d90 de 54 µm, un d50 de 14 µm, un d10 de 2,4 µm y un tamaño de partícula medio de 21 µm, en cada caso con respecto a la superficie de partícula].
 30 componente C): fibras de vidrio cortadas CS 7997 de la empresa Lanxess Deutschland GmbH, Colonia, Alemania [diámetro de fibra medio 10 µm, longitud de fibra media 4,5 mm, vidrio E]
 componente D): cianurato de melamina, [n.º de CAS 37640-57-6] (Melapur® MC25, de la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania)
 35 componente E): dióxido de titanio [n.º de CAS 13463-67-7] (Kronos 2230, der empresa Kronos, Dallas, EE.UU.)
 componente H): etilen-bis-estearilamida [n.º de CAS 110-30-5] como Loxiol® EBS de Emery Oleochemicals
 componente L): Lowinox® HD 98 - 50 D - TDS, 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-N,N'-hexametilendipropionamida [n.º de CAS 23128-74-7]

40

Tabla 2

Componentes		1	2	3	4	5
A	[%]	74,6	69,6	69,1	-	-
A'		-	-	-	63,6	66,1
B	[%]	16	21	19	21	21
C	[%]	3	3	5	4	4
D	[%]	4	4	4,5	9	6,5
E	[%]	2	2	2	2	2
H	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
L	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
GWFI (0,75 mm)	[°C]	960	960	960	960	960
HDT A	[°C]	134	140	163	142	143
CHARPY	[kJ/m2]	28	31	26	37	33
Contracción de moldeo (en paralelo)	[%]	0,76	0,66	0,64	0,96	1,21
Contracción de moldeo (en perpendicular)	[%]	0,75	0,70	0,77	1,04	1,2
Isotropía [en paralelo/en perpendicular]		1,01	0,94	0,83	0,92	1,01
Resistencia a la tracción	[MPa]	72	70	85	76	78
Alargamiento de rotura	[%]	3,1	2,9	3	2,6	2,9
Módulo de tracción	[MPa]	4179	4514	5322	5257	5182

ES 2 628 838 T3

Datos de los componentes en % en peso con respecto al material de moldeo total.

Los Ejemplos en la Tabla 2 muestra que los ejemplos 1 a 5 de acuerdo con la invención, tanto para PA 6 como para PA 66, en el ensayo de filamento incandescente, alcanzaron también en probetas de solo 0,75 mm de grosor, la temperatura máxima de 960 °C, a este respecto con una isotropía por encima de 0,8 tenían una tendencia al estiraje muy baja y, no obstante, presentaban estabilidades térmicas según HDT A por encima de 130 °C.

5

REIVINDICACIONES

1. Composiciones, que contienen

- 5 A) poliamida 6 o poliamida 66,
 B) vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un d90 determinado mediante difracción láser en el
 intervalo de 5 a 250 μm ,
 C) fibras de vidrio,
 D) cianurato de melamina y
 10 E) dióxido de titanio.

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** estas contienen

- 15 A) del 5 al 92,8 % en peso de poliamida 6 o poliamida 66,
 B) del 5 al 80 % en peso de un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con un d90 determinado
 mediante difracción láser en el intervalo de 5 a 250 μm ,
 C) del 2 al 8 % en peso de fibras de vidrio,
 D) del 0,1 al 40 % en peso de cianurato de melamina y
 20 E) del 0,1 al 10 % en peso de dióxido de titanio,

con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

3. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** el componente B) adicionalmente también está encolado con B') al menos un aminoalquiltrialcoxilano, preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso con respecto a la cantidad del vidrio molido no en forma de fibra y no espumado.

4. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** contienen, además de los componentes A), B), C), D) y E) o A), B), B'), C), D) y E) también F) del 0,01 al 5 % en peso con respecto a la composición total de al menos un lubricante y/o un agente de desmoldeo, reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen además de los componentes A) a F) o en lugar de F) también G) del 0,01 al 10 % en peso con respecto a la composición total de al menos un absorbedor láser, reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100, preferentemente un absorbedor láser seleccionado del grupo de trióxido de antimonio, óxido de estaño, ortofosfato de estaño, titanato de bario, óxido de aluminio, hidroxifosfato de cobre, ortofosfato de cobre, difosfato de cobre y potasio, hidróxido de cobre, óxido de antimonio y estaño, trióxido de bismuto y antraquinona.

6. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** contienen además de los componentes A) a G) o en lugar de F) y/o G) también H) del 0,01 al 60 % en peso con respecto a la composición total de al menos un agente ignífugo adicional diferente de cianurato de melamina, reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** contienen además de los componentes A) a H) o en lugar de F) y/o G) y/o H) también el componente K) del 0,01 al 50 % en peso con respecto a la composición total de al menos un material de relleno distinto de los componentes B) y C), reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

8. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas por que** contienen además de los componentes A) a K) o en lugar de los componentes F) y/o G) y/o H) y/o K) también L) del 0,01 al 20 % en peso con respecto a la composición total de al menos un aditivo adicional distinto de los componentes D) y E), reduciéndose los componentes restantes hasta que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100.

9. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas por que** el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a emplearse como componente B) tiene forma de partícula, no es cilíndrico y presenta una relación de diámetro con respecto a grosor inferior a 5, preferentemente inferior a 3, de manera especialmente preferente inferior a 2.

10. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas por que** el vidrio molido que va a emplearse como componente B) tiene una densidad en el intervalo de 2400 a 2700 kg/m^3 .

11. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas por que** el vidrio molido no

espumado y no en forma de fibra que va a emplearse como componente B) no muestra la geometría de vidrio típica para el vidrio en forma de fibra con sección transversal cilíndrica u ovalada con una relación de longitud con respecto a diámetro (relación L/D) superior a 5.

5 12. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizadas por que** el componente B) es a base de vidrio de cal-sosa, vidrio de borosilicato, vidrio A o vidrio E, preferentemente a base de vidrio E.

10 13. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizadas por que** como componente B) se emplean tipos de vidrio en los que el contenido de K_2O es menor o igual al 2 % en peso con respecto a todos los componentes del vidrio.

15 14. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 para la fabricación de productos, preferentemente de componentes electrónicos, de manera especialmente preferente interruptores protectores de defecto de corriente e interruptores automáticos, de manera muy especialmente preferente interruptores automáticos con intensidades asignadas >16 A, en particular preferentemente interruptores automáticos con intensidades asignadas >32 A, en particular de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >64 A.

20 15. Procedimiento para la fabricación de productos, preferentemente de componentes electrónicos, de manera especialmente preferente interruptores protectores de defecto de corriente e interruptores automáticos, de manera muy especialmente preferente interruptores automáticos con intensidades asignadas >16 A, en particular preferentemente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >32 A, en particular de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con intensidades asignadas >64 A mediante el uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 en la fundición inyectada, en procedimientos de
25 extrusión o en el moldeo por soplado.