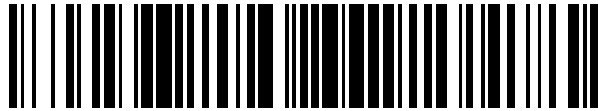


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 898**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 69/00</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/00</b>	(2008.01)
<b>C08K 7/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 77/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2016 E 16182592 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 3135708**

54 Título: **Composiciones de poliamida**

30 Prioridad:

**26.08.2015 EP 15182481**

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

**10.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ENDTNER, JOCHEN y  
BIENMUELLER, MATTHIAS**

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 2 662 898 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 que contienen cianurato de melamina, sienita nefelínica y fibras de vidrio.

**Estado de la técnica**

- 10 Para la modificación del comportamiento en el procesamiento, en la transformación y en el uso están dotados los plásticos en su mayor parte de coadyuvantes así como de cargas y sustancias de refuerzo. Estas últimas mejoran propiedades tales como rigidez, resistencia, estabilidad térmica, estabilidad dimensional y reducen la dilatación térmica de productos a base de plásticos.

- 15 Son especialmente importantes para composiciones de plástico las cargas y sustancias de refuerzo de minerales o vidrio, en particular vidrio de borosilicato o vidrio de silicato, que se usa en las más diversas formas, por ejemplo en forma de fibras de vidrio, copos de vidrio o también en forma de vidrio expandido o bien espumado. Las cargas y sustancias de refuerzo tienen una influencia esencial sobre la estabilidad al termomoldeo de plásticos. Así, por ejemplo con el uso de cargas en forma de fibra con relación de longitud con respecto a diámetro correspondientemente alta se consiguen estabilidades al termomoldeo muy buenas. Sin embargo, la geometría anisotrópica de una fibra conduce en el procesamiento a un alineamiento de las fibras en dirección de flujo y acompañando a esto a una contracción anisotrópica durante el procesamiento, lo que como consecuencia conduce a una deformación indeseada en los productos. También, el "efecto mecha" que acompaña a las fibras conduce a un empeoramiento de las propiedades de autoextinción de estos productos, tal como son importantes por ejemplo en el ensayo del filamento incandescente según IEC 60695-2-12 (GWFI). Para poder garantizar también con cargas en forma de fibra, tal como por ejemplo fibras de vidrio, una resistencia a la inflamación suficiente de productos a base de plástico, debe usarse por regla general agentes ignífugos a base de halógeno o fósforo. Los agentes ignífugos a base de halógeno se encuentran, debido a su acumulación en el medioambiente, en debate público. Los agentes ignífugos a base de fósforo se evitan frecuentemente debido a la preparación que requiere energía. Además existe en el caso de agentes ignífugos que contienen fósforo el riesgo de depósitos corrosivos en contactos eléctricos, cuando en el caso del producto se trata de una pieza de construcción eléctrica o pieza de construcción electrónica.

- Con el uso de cargas no en forma de fibra, en particular talco, minerales de arcilla, mica, vidrio expansionado o espumado, si bien se obtiene en productos una contracción isotrópica, sin embargo estas masas moldeables que van a usarse para ello y los productos que van a fabricarse a partir de las mismas presentan entonces con frecuencia estabilidades al termomoldeo insuficientes (< 135 °C) o propiedades de autoextinción insuficientes en la prueba GWFI en caso de espesores de pared más delgados (< 1 mm).

- El documento EP 2 468 810 A1 describe en el ejemplo 3 una composición a base de poliamida, que además de cianurato de melamina contiene vidrio molido y también fibras de vidrio cortadas molidas. Es desventajoso de esta composición su mala estabilidad al termomoldeo y acompañando a esto una aplicabilidad muy limitada en piezas de construcción eléctricas, tales como por ejemplo interruptores de protección de línea. A esto hay que añadir que los tipos de vidrio molidos usados allí para la fabricación del vidrio deben recorrer una etapa de trabajo que requiere mucha energía.

- El documento CN 103 013 104 A describe composiciones a base de nailon-6 ignífugas a base de agentes ignífugos libres de halógeno con cianurato de melamina y talco como carga inorgánica.

- El documento DE 20 2014 008 6907 U1 describe una composición a base de poliamida, que además de cianurato de melamina contiene harina de cuarzo y también fibras de vidrio largas cortadas. Es desventajoso de esta composición que el cuarzo usado allí, debido a su alta dureza [dureza Mohs 7 según <https://de.wikipedia.org/wiki/Quarz>] conduce no sólo a abrasión elevada en instalaciones técnicas, sino también a un daño de las fibras de vidrio. En particular el daño de las fibras de vidrio puede contribuir a una alteración de las propiedades mecánicas y de la estabilidad al termomoldeo de productos que van a fabricarse a partir de éstas.

- Sin embargo, una buena estabilidad al termomoldeo y buenas propiedades mecánicas en caso de simultáneamente comportamiento de contracción isotrópica y buenas propiedades de autoextinción en el ensayo GWFI son una condición previa importante para la aplicación de composiciones a base de poliamida en piezas de construcción electrónicas constituidas de manera compleja, en particular en interruptores FI y en interruptores de protección de línea (FI = interruptor de protección de corriente de la falla).

- De acuerdo con "<http://de.wikipedia.org/wiki/Leitungsschutzschalter>", un interruptor de protección de línea, de manera abreviada interruptor LS, denominado de manera coloquial también fusible automático o de manera abreviada fusible, es un dispositivo de protección frente a la sobretensión de corriente en la instalación eléctrica y se usa en redes de baja tensión. Como interruptor FI se designa interruptor de protección de corriente de la falla (véase <http://de.wikipedia.org/wiki/Fehlerstromschutzschalter>).

Por tanto era objetivo de la presente invención poner a disposición composiciones a base de poliamida, que fueran adecuadas para la fabricación de productos para la industria eléctrica, caracterizándose estos productos por alta estabilidad al termomoldeo con al mismo tiempo bajo comportamiento de contracción isotrópica, por buenas propiedades de autoextinción en el ensayo del filamento incandescente según IEC60695-2-12 también en caso de espesores de pared delgados de 0,8 mm y pudiéndose obtener a este respecto en comparación con el estado de la técnica con materias primas que presentan una proporción de dióxido de silicio cristalino respirable inferior al 1 %, tienen una dureza Mohs inferior a 7 y son accesibles en comparación con el vidrio molido sin un proceso de fusión que requiere energía.

De acuerdo con "<http://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%A4rmeformbest%C3%A4ndigkeit>" es la estabilidad al termomoldeo una medida de la capacidad de carga de temperatura de plásticos. Debido a su comportamiento de material viscoelástico no existe para plásticos ninguna temperatura de uso superior definida de manera estricta, en lugar de esto se determina una magnitud sustituta con carga definida. Para ello están a disposición dos procedimientos normalizados, el procedimiento de la temperatura de estabilidad al termomoldeo (HDT) y la temperatura de ablandamiento Vicat (VST).

El procedimiento descrito en la norma DIN EN ISO 75-1,-2,-3 (precursor: DIN 53461) para la determinación de la temperatura de estabilidad al termomoldeo usa probetas estándar con sección transversal rectangular, que se somete preferentemente de manera plana a una flexión de tres puntos con carga constante. Dependiendo de la altura de la probeta se aplica a este respecto para la obtención de una denominada *tensión de fibra de borde*  $\sigma_f$  de 1,80 (procedimiento A), 0,45 (procedimiento B) o 8,00 N/mm<sup>2</sup> (procedimiento C) mediante pesas o/y resortes una fuerza  $F = 2\sigma_f b h^2 / 3L$ , en la que b representa la anchura de muestra, h representa la altura de muestra y L representa la distancia del soporte. A continuación se exponen las muestras cargadas a un calentamiento con velocidad de calentamiento constante de 120 K/h (o 50 K/h). Si a este respecto alcanza la flexión de la muestra un alargamiento de la fibra de borde del 0,2 %, entonces la correspondiente temperatura es la temperatura de estabilidad al termomoldeo HDT (en inglés *heat deflection temperature* o *heat distortion temperature*).

La temperatura de ablandamiento Vicat (VST = *Vicat softening temperature*) según la norma DIN EN ISO 306 (precursor: DIN 53460) se mide con una aguja (con superficie redonda de 1 mm<sup>2</sup>). Ésta está cargada con una fuerza de prueba de 10 N (fuerza de prueba A) o 50 N (fuerza de prueba B). La probeta con un espesor permisible de 3 a 6,4 mm se expone a una velocidad de calentamiento definida de 50 o 120 K/h. La VST se alcanza cuando el cuerpo penetrante consigue una profundidad de penetración de 1 mm. La prueba puede usarse según la norma sólo en caso de termoplásticos y da información acerca del límite práctico de uso continuo, que a aproximadamente 15 K se encuentra por debajo de la temperatura Vicat. Mediante la variación de las condiciones de borde resultan cuatro combinaciones de parámetros:

- VST/A50
- VST/A120
- VST/B50 (procedimiento preferente para pruebas de comparación (ISO 10350-1))
- VST/B120.

De acuerdo con "[http://de.wikipedia.org/wiki/Schwindung#Schwindung\\_bei\\_Gie.C3.9Fharzen](http://de.wikipedia.org/wiki/Schwindung#Schwindung_bei_Gie.C3.9Fharzen)" es la contracción la modificación del volumen de un material o de una pieza de trabajo, sin que se elimine el material o se ejerza presión. La contracción tiene lugar mediante secado, enfriamiento o mecanismos de reconstrucción químicos o físicos en el material. Una baja contracción en caso de resinas de moldeo a base de termoplásticos es un criterio de calidad, dado que de lo contrario pueden introducirse módulos con fuerza de compresión y pueden producirse hendiduras en otras partes que van a humedecerse, cuando no es suficiente la adhesión. En caso de productos de moldeo por inyección de la electrotécnica/electrónica puede conducir la contracción a la introducción de humedad y a resistencia a la tensión reducida. Por contracción isotrópica entiende el experto una contracción que es igual hacia todas las direcciones espaciales. La prueba del comportamiento de contracción se realiza de acuerdo con la norma DIN EN ISO 294-4, así también en el contexto de la presente invención.

La preparación que requiere energía de vidrio a partir de una mezcla que está constituida por óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), óxido de sodio (Na<sub>2</sub>O) y óxido de calcio así como eventualmente otros aditivos se ha explicado en <http://de.wikipedia.org/wiki/Glas>. A este respecto debe transformarse la mezcla, por ejemplo en hornos que trabajan de manera continua a temperaturas de aprox. 1400 °C y más en una masa fundida de vidrio homogénea. La energía necesaria para la fusión del vidrio debe producirse a este respecto mediante combustibles fósiles o energía eléctrica.

Se encontró ahora sorprendentemente que composiciones a base de poliamida con el uso de sienita nefelínica en la forma descrita en más detalle a continuación en combinación con fibras de vidrio, cianurato de melamina y eventualmente dióxido de titanio conducen a artículos eléctricos o bien electrónicos con propiedades excelentes con respecto a la estabilidad al termomoldeo, resistencia a la inflamación en el ensayo de filamento incandescente según IEC60695-2-12 y comportamiento de contracción isotrópico, sin que la sienita nefelínica deba someterse a un

proceso de fusión que requiere energía.

Por consiguiente son objeto de la invención composiciones, que contienen

- 5 A) poliamida, preferentemente poliamidas parcialmente cristalinas, de manera especialmente preferente poliamida 6 o poliamida 66,
- B) sienita nefelínica
- 10 C) fibras de vidrio y
- D) cianurato de melamina.

15 Para el aclaramiento se añade que por el contexto de la presente invención están comprendidas todas las definiciones y parámetros expuestos a continuación mencionados en general o en intervalos de preferencia en combinaciones discretionales. Para el aclaramiento se añade además que de acuerdo con "<http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund>" se diferencian las fibras tal como sigue:

- 20 - fibras cortadas, también designadas 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,
- fibras sinfín con una longitud  $L > 50$  mm y
- fibras molidas con una longitud tras la molienda normalmente en el intervalo de 70 a 200  $\mu\text{m}$ .

25 Las longitudes indicadas en el contexto de la presente invención son longitudes de partida. Éstas se refieren por tanto a productos de partida, en particular fibras, antes de cualquier procesamiento, por ejemplo en una herramienta de mezclado. En el contexto del procesamiento de las composiciones de acuerdo con la invención para dar masas moldeables se exponen en una herramienta de mezclado, preferentemente en una prensa extrusora, los componentes que van a usarse de acuerdo con la invención B) y C) así como eventualmente otras cargas del componente K) a las más diversas fuerzas, de manera que puede desplazarse el perfil de longitud anterior de fibras

30 hacia longitudes más cortas hasta longitudes en el intervalo de micrómetros. Así, de manera condicionada por el procesamiento, las fibras de vidrio que van a usarse como componente C) de acuerdo con la invención, preferentemente las fibras de vidrio largas que van a usarse de acuerdo con la invención, en los productos de acuerdo con la invención pueden presentar finalmente longitudes de fibra en el intervalo de 0,1 a 1 mm, es más incluso hacia abajo en el intervalo de  $\mu\text{m}$ . Las normas indicadas se aplican en su versión vigente en la fecha de

35 solicitud de esta solicitud.

Son objeto preferente de la invención además composiciones que contienen

- 40 100 partes en peso del componente A),
- de 10 a 75 partes en peso del componente B),
- de 2 a 12 partes en peso del componente C) y
- 45 de 0,1 a 40 partes en peso del componente D).

La preparación de las composiciones de acuerdo con la invención para otro uso se realiza mediante mezclado de los componentes A) a D) que van a usarse como productos de partida en al menos una herramienta de mezclado. Mediante esto se obtienen como productos intermedios masas moldeables a base de las composiciones de acuerdo con la invención. Estas masas moldeables pueden estar constituidas o bien exclusivamente por los componentes A) a D), o pueden contener sin embargo de manera adicional a los componentes A) a D) aún otros componentes, preferentemente al menos uno de los componentes E) a L) expuestos a continuación.

55 En una forma de realización contienen las composiciones adicionalmente a los componentes A), B), C) y D) aún **E) dióxido de titanio**, preferentemente en cantidades en el intervalo de 0,01 a 30 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A).

60 En una forma de realización contienen las composiciones adicionalmente a los componentes A) a E) o en lugar de E) aún **F) al menos un agente de deslizamiento y/o de desmoldeo**, preferentemente en cantidades en el intervalo de 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A).

65 En una forma de realización contienen las composiciones adicionalmente a los componentes A) a F) o en lugar de E) y/o F) aún **G) al menos un absorbedor de 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, preferentemente en cantidades en el intervalo de 0,01 a 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del

componente A).

5 En una forma de realización contienen las composiciones adicionalmente a los componentes A) a G) o en lugar de E) y/o F) y/o G) aún **H) al menos otro agente ignífugo distinto del cianurato de melamina (= componente D))**, preferentemente en cantidades en el intervalo de 0,01 a 60 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A). Preferentemente se usan como componente H) agentes ignífugos libres de halógeno y/o libres de fósforo.

10 En una forma de realización contienen las composiciones adicionalmente a los componentes A) a H) o en lugar de E) y/o F) y/o G) y/o H) aún **K) al menos una carga distinta de los componentes B) y C)**, preferentemente en cantidades en el intervalo de 0,01 a 60 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A).

15 En una forma de realización contienen las composiciones adicionalmente a los componentes A) a K) o en lugar de los componentes E) y/o F) y/o G) y/o H) y/o K) aún **L) al menos otro aditivo distinto de los componentes D) a K)**, preferentemente en cantidades en el intervalo de 0,01 a 30 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente A).

20 En particular se prefieren composiciones que contienen poliamida 6 como componente A), sienita nefelínica como componente B), fibras de vidrio como componente C), preferentemente fibras de vidrio de vidrio E, de manera especialmente preferente fibras de vidrio con un diámetro de fibra promedio en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 12  $\mu\text{m}$  y/o una longitud de fibras promedio en el intervalo de 4 a 5  $\mu\text{m}$ , cianurato de melamina como componente D), etilen-bis-estearilamida como componente H) y 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-N,N'-hexametilendipropionamida como componente L).

## 25 **Componente A)**

30 Como componente A) contienen las composiciones poliamida. Las poliamidas que van a usarse preferentemente son poliamidas parcialmente cristalinas. De manera especialmente preferente se usan PA 6 [n.º CAS 25038-54-4] o PA 66 [n.º CAS 32131-17-2]. Las copoliamidas a base de PA 6 y/o PA 66 se comprenden conjuntamente por el objeto de la presente invención.

35 La caracterización de las poliamidas usada en el contexto 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 átomos de C del ácido dicarboxílico. Si se indica sólo un número, como en el caso de la PA 6, entonces esto significa que se ha partido de un ácido  $\alpha,\omega$ -aminocarboxílico o de la lactama derivada del mismo, en el caso de la PA 6 por tanto la  $\epsilon$ -caprolactama; por lo demás se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, páginas 272 y siguientes, VDI-Verlag, 1976.

40 Preferentemente tiene la poliamida 6 o la poliamida 66 que va a usarse como componente A) 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.

45 De manera especialmente preferente tiene la poliamida 6 que va a usarse como componente A) según la norma mencionada y según el procedimiento anteriormente mencionado 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.

50 La poliamida 66 que va a usarse 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.

55 Por poliamidas termoplásticas se entiende de acuerdo con Hans Domininghaus en "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5ª edición (1998), pág. 14, poliamidas cuyas cadenas moleculares no presentan o presentan ramificaciones laterales también más o menos largas y distintas en número, que se ablandan en el calor y pueden moldearse casi de manera discrecional.

60 Las poliamidas que van a usarse como componente A) de acuerdo con la invención pueden prepararse según distintos procedimientos y pueden sintetizarse a partir de módulos muy distintos y pueden dotarse en el caso de aplicación especial solas o en combinación con coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores o también asociados de aleación poliméricos, preferentemente elastómeros, para dar materiales con combinaciones de propiedades ajustadas de manera especial. Son adecuadas también combinaciones con proporciones de otros polímeros, preferentemente de polietileno, polipropileno, ABS, pudiéndose usar eventualmente uno o varios compatibilizadores. Las propiedades de las poliamidas pueden mejorarse mediante adición de elastómeros, por ejemplo en cuanto a la resistencia al choque. La pluralidad de las posibilidades de combinación permite un número

65

Para la preparación de poliamidas se han conocido una pluralidad de modos de procedimiento, en los que dependiendo del producto final deseado se usan distintos módulos de monómero, diversos agentes reguladores de la cadena para el ajuste de un peso molecular pretendido o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores previstos más adelante.

5 Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación de poliamidas discurren en su mayor parte a través de la policondensación en la masa fundida. En el contexto de la presente invención se entiende también la polimerización hidrolítica de lactamas como policondensación.

10 Las poliamidas o copoliamidas que van a usarse preferentemente como componente A) de acuerdo con la invención son aquéllas que se preparan partiendo de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con al menos 5 miembros de anillo o correspondientes aminoácidos. Como productos de partida se tienen en consideración preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos, de manera especialmente preferente ácido adípico, diaminas alifáticas, de manera especialmente preferente hexametildiamina, ácidos aminocarboxílicos, en particular ácido aminocaprónico, o las correspondientes lactamas. Están incluidas las copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

15 En el caso de la PA 6 y PA 66 que van a usarse preferentemente 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 procedimiento DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión. A diferencia de esto tienen las poliamidas amorfas una entalpía de fusión inferior a 4 J/g, medida con el procedimiento DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión.

20 La poliamida 6 que va a usarse preferentemente en particular como componente A) puede obtenerse a partir de  $\epsilon$ -caprolactama. La poliamida 66 que va a usarse preferentemente como componente A) puede obtenerse a partir de hexametildiamina y ácido adípico.

25 Se prefieren además los materiales compuestos que se basan en la mayoría de los casos en PA 6, PA 66 o en sus copoliamidas, en los que a un grupo poliamida en la cadena polimérica corresponden de 3 a 11 grupos metileno, en particular de manera muy especialmente preferente 4-6 grupos metileno.

### Componente B)

35 Como componente B) contienen las composiciones sienita nefelínica [n.º CAS 37244-96-5]. La sienita nefelínica es una roca que se produce naturalmente, que está constituida principalmente por los minerales albita ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ), microclina ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) y nefelina ( $(\text{Na},\text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) (n.º CAS 1302-72-3). La sienita nefelínica es inerte y se caracteriza por una dureza Mohs de 6,5, así como un alto grado de blancura y una excelente transparencia. Tal como es habitual para rocas que proceden naturalmente, la sienita nefelínica que va a usarse de acuerdo con la invención puede estar impurificada con otros minerales. Una descripción exacta de la sienita nefelínica que va a usarse como

40 componente B) de acuerdo con la invención así como impurificaciones habituales en la misma se ha descrito por ejemplo en "[https://en.wikipedia.org/wiki/Nepheline\\_syenite](https://en.wikipedia.org/wiki/Nepheline_syenite)". En el comercio se ofrece sienita nefelínica por ejemplo como sienita nefelínica 334 con la fórmula molecular  $1 \text{ K}_2\text{O} \times 3 \text{ Na}_2\text{O} \times 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 8 \text{ SiO}_2$  (Carl Jäger Tonindustribedarf GmbH, Alemania) o como sienita nefelínica 550 con la fórmula molecular  $0,56 \text{ Na}_2\text{O} \times 0,44 \text{ K}_2\text{O} \times 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 4 \text{ SiO}_2$  (Bodmer Ton AG, Einsiedeln, Suiza).

45 La sienita nefelínica que va a usarse de acuerdo con la invención se lleva preferentemente a partir de los recursos naturales mediante molienda y posterior clasificación y/o tamizado al tamaño de partícula deseado. Son objeto preferente de la invención composiciones que contienen como componente B) sienita nefelínica con un d95 en el intervalo de 1 a 150  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 12 a 70  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 15 a 35  $\mu\text{m}$ , determinado mediante difracción por láser de acuerdo con la norma ISO 13320.

50 De manera especialmente preferente se usa sienita nefelínica, que adicionalmente al d95 mencionado anteriormente presenta un d50 en el intervalo de 1 a 35  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 2 a 20  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 2,5 a 15  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 3 a 10  $\mu\text{m}$ , realizándose la determinación del tamaño de partícula mediante difracción por láser de acuerdo con la norma ISO 13320. Para el aclaramiento se añade que en el contexto de la presente solicitud la norma ISO 13320 se basa en la versión vigente en la fecha de solicitud de la presente invención.

55 Con respecto a los valores d50 y d95, su determinación y su significado se remite a Chemie Ingenieur Technik (72) pág. 273-276, 3/2000, Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim, 2000, según lo cual el valor d50 es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 50 % de la cantidad de partículas (valor mediana) y el valor d95 es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 95 % de la cantidad de partículas. Las indicaciones de la distribución del tamaño de partícula o de los tamaños de partícula se refieren según esto a los denominados

60 tamaños de partícula basados en superficie, en cada caso antes de la incorporación en la masa moldeable

termoplástica. Con respecto a la determinación de tamaños de partícula mediante difracción por láser véase C.M. Keck, *Moderne Pharmazeutische Technologie* 2009, Freie Universität Berlin, capítulo 3.1. o QUANTACHROME PARTIKELWELT NO 6, junio 2007, páginas 1 a 16.

5 Preferentemente es la sienita nefelínica de configuración en forma de partícula, no cilíndrica y tiene una relación de longitud con respecto a espesor inferior a 5, preferentemente inferior a 3, de manera especialmente preferente inferior a 2. Lógicamente está excluido el valor cero.

10 La molienda de la sienita nefelínica se realiza preferentemente en un molino, de manera especialmente preferente en un molino de bolas, de manera muy especialmente preferente en un molino de bolas que está revestido para evitar contaminaciones de hierro con cerámica o caucho.

15 La clasificación de la sienita nefelínica molida se realiza preferentemente en separadores por aire, pudiéndose realizar la clasificación en una o varias etapas.

El control de la distribución de tamaño de partícula que va a usarse de acuerdo con la invención puede realizarse a este respecto dependiendo del tamaño de partícula deseado por medio de análisis de tamizado o por medio de técnica de rayo láser.

20 En el contexto de la presente invención se usan los términos sienita nefelínica, harina de sienita nefelínica y sienita nefelínica molida de manera sinónima.

Como material de partida para la molienda se tienen en consideración en principio todas las sienitas nefelínicas que se producen de manera natural.

25 Preferentemente, la sienita nefelínica que va a usarse de acuerdo con la invención está dotada de una modificación en superficie o acabado a base de aminoalquiltrialcoxisilano. En formas de realización alternativas o preferentes puede estar dotada la sienita nefelínica de modificación en superficie o acabado adicional a base de silano o bien siloxano. Los silanos o bien siloxanos preferentes son trialcoxisilanos funcionalizados con glicidilo, carboxilo, alquenilo, acriloxialquilo y/o metacriloxialquilo o sus hidrolizados acuosos así como combinaciones de los mismos.

30 Las modificaciones en superficie muy especialmente preferentes se basan en aminoalquiltrialcoxisilanos, en particular aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano o sus hidrolizados acuosos, prefiriéndose muy especialmente en particular aminopropiltriethoxisilano.

35 Los aminoalquiltrialcoxisilanos se usan preferentemente en cantidades en el intervalo del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades en el intervalo del 0,05 % en peso al 1,0 % en peso y de manera muy especialmente preferente en cantidades en el intervalo del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso con respecto a la sienita nefelínica que va a usarse como componente B) para el revestimiento de superficie.

40 La sienita nefelínica que va a usarse para la molienda puede estar tratada ya con modificación en superficie o acabado. Igualmente puede tratarse la sienita nefelínica sólo antes de la molienda con modificación en superficie o acabado.

45 Como sienita nefelínica especialmente adecuada de acuerdo con la invención puede usarse Minex® S-6 de la empresa Sibelco Speciality Minerals Europe, Rud, Noruega, una sienita nefelínica obtenida mediante molienda de roca de sienita nefelínica y posterior clasificación con un d95 de 22 µm, un d50 de 7,8 µm y una dureza Mohs de 6.

50 De acuerdo con la invención igualmente es adecuado TremineX® 958-600 con un d95 de 10 µm, un d50 de 3 µm y una dureza Mohs de 6, que puede obtenerse por la empresa Quarzwerke GmbH, Frechen, Alemania.

55 La sienita nefelínica puede presentar, de manera condicionada por el procesamiento, en las masas moldeables que van a prepararse a partir de las composiciones de acuerdo con la invención e igualmente de acuerdo con la invención y productos o cuerpos moldeados que van a prepararse a su vez a partir de las mismas en éstos un valor d95 o bien d50 más pequeño.

### Componente C)

60 Son objeto preferente de la invención además composiciones que contienen como componente C) fibras de vidrio largas con una longitud de partida 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.

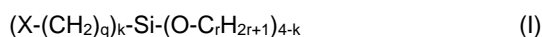
65 Las indicaciones de longitud son longitudes de partida y definen la longitud de las fibras de vidrio largas antes de cualquier procesamiento. Durante el procesamiento y la conformación de masas moldeables o plásticos reforzados con fibras tiene lugar por regla general un acortamiento de las fibras, que puede deberse a distintas causas (Turkovich *et. al.*, *Fibre Fracture in Reinforced Thermoplastic Processing*, Polym. Eng. and Sci. 23, 1983, 743 - 749).

Las fibras de vidrio que van a usarse como componente C), preferentemente fibras de vidrio largas, pueden presentar por tanto de manera condicionada por el procesamiento en las masas moldeables o productos que van a prepararse a partir de las composiciones de acuerdo con la invención un valor  $d_{97}$  o bien  $d_{50}$  más pequeño. Así se encuentra el valor medio aritmético de la longitud de fibras de vidrio largas tras el procesamiento con frecuencia tan sólo en el intervalo de  $150\ \mu\text{m}$  a  $300\ \mu\text{m}$ . La determinación de las longitudes de fibras se realiza mediante análisis de imagen, preferentemente por medio de estudio REM. En el caso de una determinación de las longitudes de fibras en productos de acuerdo con la invención se separan las fibras previamente por medio de extracción Soxhlet de los plásticos de material compuestos que las contienen y entonces se someten a un estudio REM.

Las fibras de vidrio que van a usarse preferentemente como componente C) tienen un diámetro de fibra en el intervalo de  $7$  a  $18\ \mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de  $9$  a  $15\ \mu\text{m}$ . La superficie de sección transversal o bien el diámetro de fibra se determinan en el contexto de la presente invención por medio al menos de un procedimiento óptico de acuerdo con la norma DIN 65571. Los procedimientos ópticos son a) microscopio óptico y micrómetro ocular (medición de distancia del diámetro del cilindro), b) microscopio óptico y cámara digital con posterior planimetría (medición de sección transversal), c) interferometría láser y d) proyección.

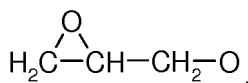
Las fibras de vidrio del componente C) se dotan en una forma de realización preferente de un sistema de acabado adecuado y un agente adherente o bien sistema de agente adherente. Se prefiere un sistema de acabado o bien un agente adherente a base de silano.

Los agentes adherentes a base de silano especialmente preferentes para el tratamiento previo de las fibras de vidrio son compuestos de silano de fórmula general (I)



en la que

X representa  $\text{NH}_2$ -, carboxilo, 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  $1$ .

Los agentes adherentes en particular preferentes para las fibras de vidrio son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos de fórmula (I), que contienen como sustituyente X un grupo glicidilo o un grupo carboxilo, prefiriéndose muy especialmente en particular grupos carboxilo.

Para el acabado de las fibras de vidrio que van a usarse como componente C) se usa el agente adherente, preferentemente los compuestos de silano de acuerdo con la 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 preparan fibras de vidrio en el procedimiento de hilado en fundido, preferentemente en el procedimiento de filamento continuo, de estirado de barras y de soplado con toberas. En el caso del procedimiento de filamento continuo fluye con aprovechamiento de la fuerza de gravedad la masa de vidrio caliente por cientos de orificios de tobera de una placa de hilado de platino. Los hilos elementales pueden estirarse en longitud ilimitada con una velocidad de  $3 - 4\ \text{km/minuto}$ .

El experto diferencia distintos tipos de fibras de vidrio, de los cuales se enumeran en el presente documento los tipos de fibras de vidrio que van a usarse preferentemente de acuerdo con la invención:

- vidrio E, el material usado en la mayoría de los casos con relación precio-rendimiento óptimo (vidrio E de R&G)
- vidrio H, fibras huecas de vidrio para peso reducido (tejido de fibra hueca de vidrio R&G  $160\ \text{g/m}^2$  y  $216\ \text{g/m}^2$ )
- vidrio R, S, para requerimientos mecánicos elevados (vidrio S2 de R&G)



- vidrio D, vidrio de borosilicato para requerimientos eléctricos elevados
  - vidrio C, con resistencia química elevada
- 5
- vidrio de cuarzo, con alta estabilidad frente a la temperatura

Otros ejemplos se encuentran en "<http://de.wikipedia.org/wiki/Glasfaser>". Para el refuerzo de plásticos han conseguido las fibras de vidrio E la mayor importancia, que se prefieren en particular de acuerdo con la invención. E representa vidrio eléctrico, dado que se usó originariamente sobre todo en la industria eléctrica.

10 Para la producción de vidrio E se preparan masas fundidas de vidrio de cuarzo puro con adiciones de piedra caliza, caolín y ácido bórico. Éstas contienen además de dióxido de silicio distintas cantidades de diversos óxidos metálicos. La composición determina las propiedades de los productos.

15 Las fibras de vidrio de vidrio E son el material de refuerzo más ampliamente extendido. Las propiedades de resistencia corresponden a aquéllas de metales (por ejemplo aleaciones de aluminio), siendo el peso específico de los laminados más bajo que el de los metales. Las fibras de vidrio E son incombustibles, resistentes al calor hasta aprox. 400 °C y estables frente a la mayor parte de productos químicos y frente a las influencias del tiempo.

#### 20 **Componente D)**

Como componente D) contienen las composiciones de acuerdo con la invención cianurato de melamina [n.º CAS 37640-57-6]. Por cianurato de melamina se entiende el producto de reacción de cantidades preferentemente equimolares de melamina y ácido cianúrico o bien ácido isocianúrico. A esto pertenecen entre otras cosas todas las calidades de producto habituales en el comercio y comercialmente disponibles. Ejemplos de esto son entre otros Melapur® MC 25 y Melapur® MC50 (empresa BASF SE, Ludwigshafen, Alemania). El cianurato de melamina que va a usarse de acuerdo con la invención contiene preferentemente partículas con diámetros de partícula promedio en el intervalo de 0,1 µm a 100 µm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,1 µm a 30 µm, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,1 µm a 7 µm y puede estar tratado en superficie o bien puede estar revestido o encolado con agentes conocidos. A esto pertenecen preferentemente compuestos orgánicos que pueden estar aplicados en forma monomérica, oligomérica y/o polimérica sobre el cianurato de melamina. En particular preferentemente pueden usarse sistemas de revestimiento que se basan en compuestos que contienen silicio, en particular silanos u organosiloxanos organofuncionales. Son igualmente posibles revestimientos con componentes inorgánicos.

#### 35 **Componente E)**

El dióxido de titanio [n.º CAS 13463-67-7] que va a usarse como componente E) tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 90 nm a 2000 nm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 200 nm a 800 nm. La determinación del tamaño de partícula se realiza mediante difracción por láser (véase anteriormente).

45 Para el dióxido de titanio que va a usarse como componente E) de acuerdo con la invención se tienen en cuenta pigmentos de dióxido de titanio, cuyos cuerpos base pueden estar preparados según el procedimiento de sulfato (SP) o cloruro (CP) y tienen la estructura de anatasa y / o rutilo, preferentemente estructura de rutilo. El cuerpo base debe estar no estabilizado, sin embargo se prefiere una estabilización especial: en el caso del cuerpo base de CP mediante una impurificación con Al del 0,3 % al 3,0 % en peso (calculado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y un exceso de oxígeno en la fase gaseosa durante la oxidación del tetracloruro de titanio para dar dióxido de titanio de al menos un 2 %; en el caso del cuerpo base de SP mediante una impurificación preferentemente con Al, Sb, Nb o Zn. Se prefiere especialmente una "ligera" estabilización con Al, o bien con cantidades de impurificación con Al más altas una compensación con antimonio. Con el uso de dióxido de titanio como pigmento blanco en pinturas y lacas, plásticos etc. se sabe que las reacciones fotocatalíticas indeseadas generadas mediante absorción UV conducen a la descomposición del material pigmentado. A este respecto, los pigmentos de dióxido de titanio absorben luz en la región de ultravioleta cercano, de modo que se producen pares de electrón-hueco, que generan radicales altamente reactivos sobre la superficie de dióxido de titanio. Los radicales formados tiene como consecuencia en medios orgánicos una degradación del aglutinante. De acuerdo con la invención preferentemente, para la reducción de la fotoactividad del dióxido de titanio se trata éste 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.

60 Preferentemente, la superficie de dióxido de titanio pigmentario está cubierta con precipitaciones amorfas de hidratos de óxidos de los compuestos SiO<sub>2</sub> y/o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y / o óxido de zirconio. La envoltura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facilita la dispersión de pigmento en la matriz polimérica, la envoltura de SiO<sub>2</sub> dificulta el intercambio de carga en la superficie de pigmento e impide mediante esto la degradación del polímero.

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

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

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

#### 10 **Componente F)**

Los agentes de deslizamiento y/o de desmoldeo que van a usarse como componente F) en una forma de realización preferente de las composiciones de acuerdo con la invención 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, cera montana así como ceras de polietileno o de polipropileno de bajo peso molecular.

20 La cera 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 usan de manera especialmente preferente agentes de deslizamiento y/o de desmoldeo del grupo de los ésteres, o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C con alcoholes alifáticos saturados o aminas con 2 a 40 átomos de C así como sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C.

25 De manera muy especialmente preferente se usa al menos un agente de deslizamiento y/o de desmoldeo del grupo de etilen-bis-estearilamida, estearato de calcio y dimontanato de etilenglicol.

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

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

#### 35 **Componente G)**

Como componente G) se usa al menos un absorbedor de láser. De acuerdo con Kunststoffe 8, 2008, 119 - 121 se trata a este respecto de absorbedor de luz láser, preferentemente para el rotulado de productos de plástico. El absorbedor de láser que va a usarse como componente G) se selecciona preferentemente 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. Se prefieren especialmente trióxido de antimonio y óxido de antimonio y estaño. Se prefiere muy especialmente trióxido de antimonio.

45 El absorbedor de láser, en particular el trióxido de antimonio, puede usarse directamente como polvo o en forma de mezclas básicas. Las mezclas básicas preferentes son aquéllas a base de poliamida o aquéllas a base de poli(tereftalato de butileno), polietileno, polipropileno, copolímero de polietileno-polipropileno, polietileno injertado con anhídrido maleico y/o polipropileno injertado con anhídrido maleico, pudiéndose usar los polímeros para la mezcla básica de trióxido de antimonio de manera individual o en mezcla. De manera muy especialmente preferente se usa trióxido de antimonio en forma de una mezcla básica a base de poliamida 6.

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

55 Los absorbedores de láser pueden absorber luz láser de una determinada longitud de onda. En la práctica se encuentra esta longitud de onda entre 157 nm y 10,6 µm. Ejemplos de láser de estas longitudes de onda se han descrito en el documento WO2009/003976 A1. Preferentemente se usan láseres Nd:YAG, con los que pueden realizarse longitudes de onda de 1064, 532, 355 y 266 nm y láseres de CO<sub>2</sub>.

#### 60 **Componente H)**

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

65 Los agentes ignífugos libres de halógeno y/o libres de fósforo preferentes son agentes ignífugos que contienen nitrógeno, que se usan individualmente o en mezcla.

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

Además pueden usarse también sales de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos y aditivos de protección contra la llama minerales tales como hidróxido de aluminio y/o magnesio, carbonatos de Ca-Mg hidratados (véase el documento DE-A 4 236 122).

Se tienen en cuenta además sinergistas de agentes ignífugos del grupo de los compuestos metálicos que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre, preferentemente óxido de cinc, borato de cinc, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, sulfuro de cinc, 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 cinc, fosfato de cinc, fosfato de calcio, borato de calcio, borato de magnesio o sus mezclas.

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

Los agentes ignífugos que contienen halógeno preferentes son compuestos de halógeno orgánicos habituales en el comercio, de manera especialmente preferente etilen-1,2-bistetrabromoftalimida, decabromodifeniletano, oligómero de tetrabromobisfenol-A-epoxi, oligocarbonato de tetrabromobisfenol-A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol-A, poliácido de pentabromobencilo, poliestireno bromado y polifeniléteres bromados, que pueden usarse solos o en combinación con sinergistas, en particular trióxido de antimonio o pentóxido de antimonio.

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

Otros agentes ignífugos que van a usarse como componente H) son agentes formadores de carbón, de manera especialmente preferente resinas de fenol-formaldehído, policarbonatos, poliimididas, polisulfonas, poliétersulfonas o poliétercetonas así como agentes anti-goteo, en particular polímeros de tetrafluoroetileno.

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

### Componente K)

Como componente K) contienen las composiciones al menos otra carga o sustancia de refuerzo distinta de los componentes B) y C).

A este respecto pueden usarse también mezclas de dos o varias cargas y/o sustancias de refuerzo distintas, preferentemente a base de talco, mica, silicato, vidrio de cuarzo amorfo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, minerales en nanoescala, de manera especialmente preferente montmorillonita o nano-boehmita, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o cargas y/o sustancias de refuerzo en forma de fibra a base de fibras de carbono, sin embargo también cargas y/o sustancias de refuerzo de vidrio no tratadas, modificadas en superficie o revestidas en forma de esferas. Preferentemente se usan cargas en forma de partículas minerales a base de talco, mica, silicato, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato y/o sulfato de bario. De manera especialmente preferente se usan cargas en forma de partícula minerales a base de talco, wollastonita y/o caolín.

De manera especialmente preferente se usan además también cargas minerales en forma de aguja. Por cargas minerales en forma de aguja se entiende de acuerdo con la invención una carga mineral con carácter en forma de aguja muy pronunciado. Preferentemente se mencionan wollastonitas en forma de aguja. Preferentemente, la carga mineral en forma de aguja presenta una relación de longitud : diámetro en el intervalo de 2:1 a 35:1, de manera especialmente preferente de 3:1 a 19:1, en particular preferentemente en el intervalo de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula promedio de las cargas minerales en forma de aguja se encuentra preferentemente a menos de 20 µm, de manera especialmente preferente a menos de 15 µm, en particular preferentemente a menos de 10 µm, determinado con un CILAS GRANULOMETER.

De manera especialmente preferente se usa sin embargo también vidrio molido no en forma de fibra y no espumado con una distribución de tamaño de partícula, que presenta un d90 en el intervalo de 5 a 250 µm, preferentemente en

el intervalo de 10 a 150  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25  $\mu\text{m}$  y una longitud en el intervalo de 0,01 a 0,5 mm. Preferentemente se usa vidrio molido no en forma de fibra y no espumado, que presenta además un  $d_{10}$  en el intervalo de 0,3 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 0,5 a 6  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,7 a 3  $\mu\text{m}$ . A este respecto se prefiere muy especialmente aquel vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que presenta además un  $d_{50}$  en el intervalo de 3 a 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 4 a 40  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 5 a 30  $\mu\text{m}$ .

Con respecto a los valores  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ , su determinación y su importancia se remite otra vez a Chemie Ingenieur Technik (72) pág. 273-276, 3/2000, Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim, 2000, según lo cual el valor  $d_{10}$  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 debajo del cual se encuentra el 50 % de la cantidad de partículas (mediana) y el valor  $d_{90}$  es aquel tamaño de partícula, por debajo del cual se encuentra el 90 % de la cantidad de partículas.

Preferentemente presenta un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a usarse de acuerdo con la invención un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 3 a 60  $\mu\text{m}$ , en particular preferentemente en el intervalo de 15 a 30  $\mu\text{m}$ . Las indicaciones de la distribución de tamaño de partícula o de los tamaños de partícula se refieren según esto a los denominados tamaños de partícula basados en superficie, en cada caso antes de la introducción en la masa moldeable termoplástica. Según esto se relacionan los diámetros de las superficies de las respectivas partículas de vidrio con las superficies de partículas esféricas imaginarias (esferas). Esto se realiza con un analizador de tamaño de partícula que funciona según el principio del oscurecimiento por láser de la empresa Ankersmid (Eye Tech® con el software EyeTech® contenido en éste y célula de medición ACM-104, Ankersmid Lab, Oosterhout, Países Bajos). Sin embargo puede consultarse para la determinación del tamaño de partícula también la difracción por láser ya explicada anteriormente de acuerdo con la norma ISO 13320.

De acuerdo con la invención preferentemente, el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado es de configuración en forma de partícula, no cilíndrica y tiene una proporción de longitud con respecto a espesor inferior a 5, preferentemente inferior a 3, de manera especialmente preferente inferior a 2. Lógicamente está excluido el valor cero.

Para la delimitación de la presente invención se entiende por vidrio espumado, con frecuencia denominado también vidrio expandido, un vidrio en el que están incluidas vesículas de gas por ejemplo de aire o dióxido de carbono. Esta inclusión de gas conduce sin embargo, a diferencia del vidrio no espumado, a una reducción de la densidad. El vidrio molido no en forma de fibra y no espumado no experimenta por tanto ninguna reducción de la densidad mediante posibles inclusiones de gas.

Para la delimitación de la presente invención se entiende por vidrio en forma de fibra una geometría vítrea 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 está caracterizado por tanto además por que no presenta la geometría vítrea típica para 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 se obtiene preferentemente mediante molienda de vidrio con un molino, preferentemente un molino de bolas y de manera especialmente preferente con clasificación o tamizado posterior. Como material de partida se tienen en consideración todas las formas geométricas de vidrio solidificado.

Los materiales de partida preferentes para la molienda para obtener vidrio molido no en forma de fibra y no espumado son también residuos de vidrio, como se producen éstos en particular en la fabricación de productos de vidrio como producto secundario indeseado y/o como producto principal no adaptado a la especificación (los denominados Offspec-Ware). A esto pertenece en particular vidrio residual, de reciclaje y fragmentos de vidrio, tal como puede producirse en particular en la fabricación de vidrio para ventanas o vidrio para botellas, así como en la preparación de cargas y sustancias de refuerzo que contienen vidrio, en particular en forma de las denominadas tortas de masa fundida. El vidrio puede estar coloreado, prefiriéndose vidrio no coloreado como material de partida.

Como vidrio de partida para la molienda se tienen en consideración en principio todos los tipos de vidrio tal como se describen por ejemplo en la norma DIN1259-1. Se prefieren vidrio de cal-bicarbonato de sodio, vidrio flotado, vidrio de cuarzo, vidrio de plomo, vidrio de borosilicato, vidrio A y vidrio E, prefiriéndose especialmente vidrio de cal-bicarbonato de sodio, vidrio de borosilicato, vidrio A y vidrio E, prefiriéndose muy especialmente vidrio A y vidrio E, en particular vidrio E. Con respecto a datos físicos y composición del vidrio E se remite a "<http://wiki.r-g.de/index.php?title=Glasfasern>". El vidrio E molido no en forma de fibra y no espumado en particular preferente se caracteriza por al menos una de las características mencionadas en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Propiedades de vidrio E	Unidad	Vidrio E
densidad	g/cm <sup>3</sup> 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 <sub>2</sub>	%	53-55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14-15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	6-8
CaO	%	17-22
MgO	%	<5
K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	%	<1
otros óxidos	%	aprox. 1

Igualmente, para la preparación del vidrio no espumado y no en forma de fibra se prefieren especialmente tipos de vidrio en los que el contenido de K<sub>2</sub>O es inferior o igual al 2 % en peso con respecto a todos los componentes del vidrio. El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra puede adquirirse por ejemplo por la empresa Vitro Minerals Inc., Covington, GA, EE.UU. Éste se presenta 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 2011, páginas 28-38 o "www.compoundingworld.com").

El vidrio molido que va a usarse como carga K) adicional tiene preferentemente una densidad (¡no densidad aparente!) según la norma ASTM C 693 en el intervalo de 2400 a 2700 kg/m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2400 a 2600 kg/m<sup>3</sup> y se diferencia con ello claramente del vidrio espumado (densidad = 100 - 165 kg/m<sup>3</sup>), granulado de vidrio espumado (densidad = 130 - 170 kg/m<sup>3</sup>) y vidrio expandido (densidad = 110 - 360 kg/m<sup>3</sup>), véase también folleto de productos AGY n.º de pub. LIT-2006-111 R2 (02/06).

El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra está dotado en una realización de una modificación de superficie o acabado a base de aminoalquiltrialcoxisilano. En formas de realización alternativas o preferentes puede estar dotado el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a usarse como componente K) de modificación en superficie o acabado 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 preferentes son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano o sus hidrolizados acuosos, prefiriéndose muy especialmente en particular aminopropiltriethoxisilano.

Los aminoalquiltrialcoxisilanos se usan 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 con respecto al vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a usarse como componente K) para el revestimiento de superficie.

El vidrio de partida para la molienda puede estar tratado ya con modificación en superficie o acabado. Igualmente puede tratarse el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a usarse como componente K) tras la molienda con modificación en superficie o acabado.

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

Aparte del vidrio molido no espumado y no en forma de fibra están modificadas en superficie también las cargas y/o sustancias de refuerzo mencionadas además como componente K) en una forma de realización preferente, preferentemente con un agente adherente o sistema de agente adherente, de manera especialmente preferente a base de silano. El pretratamiento no es sin embargo forzosamente necesario. Como agente adherente se tienen en cuenta igualmente los compuestos de silano de fórmula general (I) ya descritos anteriormente.

Para el acabado del componente K) se usan los compuestos de silano en general en cantidades del 0,05 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,25 % al 1,5 % en peso y en particular del 0,5 % al 1 % en peso con respecto a la carga mineral para obtener el revestimiento de superficie.

- 5 También las cargas del componente K) pueden presentar de manera condicionada por el procesamiento para obtener la composición o bien para obtener la masa moldeable o producto un valor d90 o bien d50 más pequeño que en la forma usada originariamente.

#### Componente L)

- 10 Los aditivos que van a usarse como componente L) preferentes son antioxidantes, estabilizadores UV, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a la hidrólisis, termoestabilizadores, antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, ablandadores, coadyuvantes de procesamiento, modificadores de la resistencia a los choques, colorantes y modificadores elastoméricos. Estos aditivos pueden usarse solos o en  
15 mezcla o bien en forma de mezclas básicas.

Preferentemente se usa como **antioxidantes** Lowinox® HD 98, 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-N,N'-hexametilendipropionamida [n.º CAS 23128-74-7].

- 20 Como **estabilizadores UV** se usan preferentemente resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

- Como **colorantes** se usan preferentemente pigmentos inorgánicos, en particular azul ultramarino [n.º CAS 57455-37-5], óxido de hierro, dióxido de titanio (siempre que no se use ya como componente E)), sulfuro de zinc [n.º CAS 1314-98-3] (siempre que no se use ya como componente H)) o negro de carbón [n.º CAS 1333-86-4]. Como colorantes se usan además preferentemente pigmentos orgánicos, de manera especialmente preferente ftalocianinas, quinacridonas o perilenos. Como colorantes se usan además preferentemente sustancias colorantes, de manera especialmente preferente nigrosina [n.º CAS 8005-03-6] o antraquinonas.

- 30 Como **termoestabilizadores** se usan preferentemente fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como representantes de estos grupos sustituidos de manera distinta o sus mezclas. Los grupos estéricamente impedidos y por consiguiente exigentes en el sentido de la presente invención son preferentemente grupos terc-butilo, grupos isopropilo y grupos arilo sustituidos con grupos estéricamente exigentes. Los grupos estéricamente exigentes en el sentido de la presente invención son en particular grupos terc-butilo. De manera especialmente preferente se usan fenoles estéricamente impedidos solos o en combinación con fosfitos, prefiriéndose muy especialmente el uso de N,N'-bis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionil]hexa-metilendiamina [n.º CAS 23128-74-7] (por ejemplo Irganox® 1098 de la empresa BASF SE, Ludwigshafen. Alemania).

- 40 Como **agentes de nucleación** se usan preferentemente fenilfosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio u óxido de silicio así como de manera muy especialmente preferente talco [n.º CAS 14807-96-6], siendo esta enumeración no concluyente.

- 45 Como **coadyuvantes de flujo** se usan preferentemente copolímeros de al menos una  $\alpha$ -olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático. Se prefieren especialmente a este respecto los copolímeros, en los que la  $\alpha$ -olefina está constituida por eteno y/o propeno y el éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico como componente alcohol contiene grupos alquilo lineales o ramificados con 6 a 20 átomos de C. Se prefiere muy especialmente acrilato de (2-etil)-hexilo [n.º CAS 103-11-7]. Los copolímeros adecuados como coadyuvante de flujo se caracterizan además de por la composición también por el bajo peso molecular. De manera correspondiente a esto, los coadyuvantes de flujo que van a usarse como componente L) de al menos una  $\alpha$ -olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático son preferentemente aquéllos que presentan un valor 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 MFI, *Melt-Flow-Index*, sirve para la caracterización del flujo de una masa fundida de un termoplástico y está sujeto a las normas ISO 1133 o ASTM D 1238. El MFI o todas las indicaciones con respecto a MFI en el contexto de la presente invención se refieren a la norma ISO 1133 a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg. En particular preferentemente se usa como coadyuvante de flujo un copolímero de eteno y acrilato de (2-etil)-hexilo.

- 60 Los **ablandadores** que van a usarse como componente L) preferentemente son éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

- Los **modificadores elastoméricos** que van a usarse como componente L) comprenden preferentemente entre otros uno o varios polímeros de injerto de

65

L.1 del 5 % al 95 % en peso, preferentemente del 30 % al 90 % en peso, 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  $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de manera especialmente preferente  $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

5 La base de injerto L.2 tiene en general un tamaño de partícula promedio (valor  $d_{50}$ ) de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ .

10 Los monómeros para L.1 son preferentemente mezclas de

L.1.1 del 50 % al 99 % en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos sustituidos en el núcleo, en particular estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno, y/o ésteres alquílicos ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ) de ácido metacrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y

15 L.1.2 del 1 % al 50 % en peso de cianuros de vinilo, en particular nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ) 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 y N-fenil-maleinimida.

20 Los monómeros L.1.1 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros L.1.2 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo y metacrilato de metilo.

25 Los monómeros especialmente preferentes son L.1.1 estireno y L.1.2 acrilonitrilo.

Las bases de injerto L.2 adecuadas para los polímeros de injerto que van a usarse en los modificadores elastoméricos son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EPDM, o sea aquéllos a base de etileno/propileno y eventualmente dieno, además cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo. EPDM representa caucho de etileno-propileno-dieno.

30 Las bases de injerto L.2 preferentes 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 otros monómeros copolimerizables, 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 a  $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a  $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de manera especialmente preferente a  $< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

35 Las bases de injerto L.2 especialmente preferentes son polímeros ABS (ABS en 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 2 248 242 (= GB-A 1 409 275) o en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, volumen 19 (1980), página 280 y siguientes. La proporción en gel de la base de injerto L.2 asciende preferentemente a al menos el 30 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 40 % en peso (medida en tolueno).

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

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

55 Dado que en la reacción de injerto se injertan los monómeros de injerto como es sabido no necesariamente de manera completa en la base de injerto, se entiende de acuerdo con la invención por polímeros de injerto también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se producen conjuntamente en el procesamiento.

60 Los cauchos de acrilato igualmente adecuados se basan preferentemente en bases de injerto L.2, polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, eventualmente con hasta el 40 % en peso, con respecto a L.2, de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres alquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , preferentemente éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres haloalquílicos, preferentemente éster halo-alquílico  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , tal como acrilato de cloroetilo, éster de glicidilo 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 cubierta, en particular Paraloid® EXL2300, empresa Dow Corning Corporation, Midland Michigan, EE.UU..

65

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

Ciertos monómeros reticulantes preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

Ciertos monómeros reticulantes especialmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacrilolilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulados se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,02 % al 5 %, en particular en el intervalo del 0,05 % al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto L.2.

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

“Otros” monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados preferentes que pueden servir además de los ésteres de ácido acrílico eventualmente para la preparación de la base de injerto L.2, son acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-éteres, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base de injerto L.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

Otras bases de injerto preferentemente adecuadas de acuerdo con L.2 son cauchos de silicona con sitios activos de injerto, tal como se describen 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).

Además de los modificadores elastoméricos que se basan en polímeros de injerto, pueden usarse igualmente modificadores elastoméricos que no se basan en polímeros de injerto, que presentan temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C. Preferentemente pertenecen a esto elastómeros con una estructura de copolímero de bloque así como además elastómeros que pueden fundirse 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).

De acuerdo con la invención se prefieren especialmente composiciones que contienen poliamida 6, sienita nefelínica, fibras de vidrio y cianurato de melamina.

De acuerdo con la invención se prefieren especialmente composiciones que contienen poliamida 6, sienita nefelínica, fibras de vidrio, cianurato de melamina y etilen-bis-estearilamida.

De acuerdo con la invención se prefieren especialmente composiciones que contienen poliamida 6, sienita nefelínica, fibras de vidrio, cianurato de melamina, etilen-bis-estearilamida y 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-N,N'-hexametilendipropionamida.

## Procedimiento

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de productos, preferentemente de piezas de construcción eléctricas, de manera especialmente preferente de interruptores FI e interruptores de protección de línea, de manera muy especialmente preferente de interruptores de protección de línea con corrientes asignadas >16 A, en particular preferentemente de interruptores de protección de línea con corrientes asignadas >32 A, en particular de manera muy especialmente preferente de interruptores de protección de línea con corrientes asignadas >64 A mediante uso de las composiciones de acuerdo con la invención en el moldeo por inyección, incluyendo los procedimientos especiales GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectil), en procedimientos de extrusión, incluyendo en la extrusión de perfiles, o en el moldeo por soplado.

Los productos en el sentido de la presente invención son sin embargo también productos semiacabados, en particular materiales compuestos o materiales compuestos proyectados, que contienen refuerzos, preferentemente refuerzos de fibras sinfín y/o fibras largas, usándose composiciones de acuerdo con la invención o bien en la matriz, o en la masa de proyección que va a usarse para la proyección, o en las dos. Un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras sinfín con una matriz termoplástica se conoce por ejemplo por el documento DE 38 13 694 A1. Los materiales compuestos a base de poliamida y su preparación se conocen por ejemplo por los documentos WO 2011 / 014754 A1 o WO 2014 / 204522 A1, las estructuras de materiales compuestos a base de poliamida proyectados se describen por ejemplo en el documento WO 2011 / 014751 A1. El contenido de estas citas se comprende en su totalidad por la presente solicitud.



Para la fabricación de estos productos se mezclan los componentes individuales en las composiciones de acuerdo con la invención, o sea los componentes A), B), C), D) así como eventualmente de manera adicional al menos uno de los componentes E) a L), en primer lugar en al menos una herramienta de mezclado y esta mezcla que se encuentra entonces como masa moldeable se alimenta mediante al menos una salida de la herramienta de mezclado o bien al procesamiento directo, o se descarga como cordón y por medio de un granulador, preferentemente un cilindro portacuchillas giratorio, se corta en granulados de longitud deseada para estar a disposición para un procesamiento posterior.

Dado que la mayoría de los procesadores requieren plástico en forma de granulado, desempeña la granulación un papel esencial. Se distingue básicamente entre corte en caliente y en frío. Dependiendo del procesamiento resultan de esto distintas formas de grano. En el caso del corte en caliente se obtiene el granulado en forma de perlas o forma de grano de lenteja, en el caso del corte en frío se obtiene el granulado en formas cilíndricas o en formas de cubo. Las composiciones de acuerdo con la invención o bien las masas moldeadas a base de éstas en forma de granulado se obtienen preferentemente mediante corte en frío.

El experto es libre de usar distintas herramientas de mezclado que sean adecuadas para conseguir un resultado de mezclado óptimo con respecto a una mezcla de los componentes en las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención. Una prensa extrusora es una herramienta de mezclado preferente en el sentido de la presente invención. Las prensas extrusoras preferentes son prensas extrusoras de un solo husillo o prensas extrusoras de doble husillo así como los respectivos subgrupos, de manera muy especialmente preferente prensas extrusoras de un solo husillo convencionales, prensas extrusoras de un solo husillo de transporte eficaz, prensas extrusoras de doble husillo de marcha opuesta o prensas extrusoras de doble husillo que giran en la misma dirección. El experto conoce éstas por Technische Thermoplaste 4. Polyamide, ed.: G. W. Becker y D. Braun, Carl Hanser Verlag, 1998, pág. 311-314 así como K. Brast, tesis doctoral "Verarbeitung von Langfaser-verstärkten Thermoplasten im direkten Plastifizier-/Pressverfahren", Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2001, pág. 30 - 33.

A partir de las composiciones que se encuentran como masa moldeable o granulado de acuerdo con la invención se fabrican mediante procedimientos de conformación finalmente los productos de acuerdo con la invención, preferentemente productos eléctricos o electrónicos. Los procedimientos de conformación preferentes son el moldeo por inyección o la extrusión.

Los procedimientos de acuerdo con la invención para la fabricación de productos mediante extrusión o moldeo por inyección trabajan preferentemente a temperaturas de masa fundida en el intervalo de 230 °C a 330 °C, de manera especialmente preferente a temperaturas de masa fundida en el intervalo de 250 °C 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.

El procedimiento del moldeo por inyección se caracteriza por que la composición de acuerdo con la invención, preferentemente en forma de granulado, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección con presión en una cavidad templada. Tras el enfriamiento (solidificación) de la masa se desmolda la pieza moldeada por inyección. A este respecto se distinguen las etapas de trabajo

1. plastificar / fundir
2. fase de inyección (proceso de llenado)
3. fase de moldeo por compresión (debido a contracción térmica durante la cristalización)
4. desmoldar.

Una máquina de moldeo por inyección está constituida por una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para el molde de inyección, una placa frontal así como pilares y accionamiento de las placas de sujeción para molde de inyección móviles (articulación de palancas articulada o unidad de cierre hidráulica).

Una unidad de inyección comprende el cilindro que puede calentarse eléctricamente, el accionamiento del husillo (motor, engranaje) y el sistema hidráulico para el desplazamiento del husillo y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, inyectar y moldear por compresión (debido a la contracción) la composición que va a usarse de acuerdo con la invención, en particular en forma de granulado. El problema del reflujo de la masa fundida en el interior del husillo (corriente de fuga) se soluciona mediante válvulas de retención.

En el molde de inyección se disuelve entonces la masa fundida que se introduce, se enfría y por consiguiente se termina el elemento de construcción que va a fabricarse. Son necesarias para ello siempre dos mitades de molde de inyección. Durante el moldeo por inyección se distinguen los siguientes complejos de función:

- sistema de mazarota
- insertos morfológicos
- 5 - desaireación
- absorción mecánica y de fuerzas
- sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- 10 - calentamiento

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

A diferencia del moldeo por inyección se usa durante la extrusión un cordón de plástico moldeado sinfín, que contiene la composición de acuerdo con la invención, en una prensa extrusora, siendo la prensa extrusora una máquina para la fabricación de piezas moldeadas termoplásticas. Se diferencia

- prensa extrusora de un solo husillo y prensa extrusora de doble husillo así como los respectivos subgrupos
- prensas extrusoras de un solo husillo convencionales, prensas extrusoras de un solo husillo de transporte eficaz,
- 30 - prensas extrusoras de doble husillo de marcha opuesta y prensas extrusoras de doble husillo que giran en la misma dirección.

Los perfiles en el sentido de la presente invención son piezas (de construcción) que presentan por toda su longitud una sección transversal idéntica. Éstas pueden fabricarse en el procedimiento de extrusión de perfiles. Las etapas de procedimiento básicas del procedimiento de extrusión de perfiles son:

1. plastificar y facilitar la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,
- 40 2. extruir el cordón de masa fundida termoplástica mediante un manguito de calibrado que presenta la sección transversal del perfil que va a extruirse,
3. enfriar el perfil extruido en una mesa de calibrado,
- 45 4. transportar posteriormente el perfil con una extracción detrás de la mesa de calibrado,
5. tronzar el perfil previamente sinfín en una instalación de corte,
- 50 6. recoger los perfiles tronzados en una mesa de recogida.

Una descripción de la extrusión de perfiles de poliamida 6 y poliamida 66 se realiza 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 y extrusión convencional, moldeo por soplado y extrusión 3D, procedimiento de moldeo por soplado y succión y la coextrusión secuencial.

Las etapas de procedimiento básicas del moldeo por soplado y 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 facilitar la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,
2. desviar la masa fundida en un movimiento de flujo perpendicular hacia abajo y moldear una "preforma" de masa fundida en forma de tubo flexible,
- 65 3. rodear la preforma que cuelga libremente por un molde que está constituido por regla general por dos mitades,

el molde para moldeo por soplado,

4. insertar una espiga de soplado o una (eventualmente varias) aguja(s) de soplado,

5 5. soplar la preforma plástica hacia la pared enfriada del molde para moldeo por soplado, donde se enfría el plástico, se endurece y adopta la forma final de la pieza moldeada,

6. abrir el molde y desmoldar la pieza moldeada por soplado,

10 7. eliminar los "residuos de burbujas" separadas aplastando en los dos extremos de la pieza moldeada por soplado.

Pueden seguir otras etapas del procesamiento posterior.

15 Por medio de moldeo por soplado y extrusión convencional pueden fabricarse también productos con geometría compleja y curvaturas de múltiples ejes. Sin embargo se obtienen entonces productos que contienen una proporción grande de material en exceso, separado aplastando y presentan en grandes áreas un cordón de soldadura.

20 En el moldeo por soplado y extrusión 3D, también designado como moldeo por soplado 3D, se deforma por tanto, para la evitación de cordones de soldadura y para la reducción de la pieza insertada de material, una preforma adaptada en su diámetro a la sección transversal del artículo con dispositivos especiales y se manipula y entonces se introduce directamente en la cavidad de moldeo por soplado. El borde de compresión que queda se reduce por consiguiente hasta un mínimo en los extremos del artículo (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, página 117-122).

25 En el procedimiento de moldeo por soplado y succión, también designado como soplado por succión, se transporta la preforma directamente desde la boquilla de la cabeza del tubo flexible hacia el molde de soplado cerrado y se "succiona" por medio de una corriente de aire a través del molde de soplado. Tras salir el extremo inferior de la preforma del molde de soplado se separa aplastando éste mediante elementos de cierre arriba y abajo, y siguen el proceso de soplado y enfriamiento (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, página 123).

### Uso

35 Es objetivo de la presente solicitud también el uso de sienita nefelínica para la fabricación de productos a base de poliamida, en particular para la obtención de alta estabilidad al termomoldeo con al mismo tiempo bajo comportamiento de contracción isotrópica y buenas propiedades de autoextinción en el ensayo del filamento incandescente según IEC60695-2-12, preferentemente también con espesores de pared delgados de 0,8 mm.

40 Además es objetivo el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como masas moldeables en el moldeo por inyección, incluyendo los procedimientos especiales GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectil), en el procedimiento de extrusión, incluyendo en la extrusión de perfiles, en el moldeo por soplado, de manera especialmente preferente moldeo por soplado y extrusión convencional, procedimiento de moldeo por soplado y extrusión 3D o procedimiento de moldeo por soplado y succión para fabricar a partir de esto productos de acuerdo con la invención.

50 La presente invención se refiere sin embargo también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la fabricación de productos, preferentemente de piezas de construcción eléctricas o piezas de construcción electrónicas, de manera especialmente preferente de interruptores FI e interruptores de protección de línea, de manera muy especialmente preferente de interruptores de protección de línea con corrientes asignadas >16 A, en particular preferentemente de interruptores de protección de línea con corrientes asignadas >32 A, en particular de manera muy especialmente preferente de interruptores de protección de línea con corrientes asignadas >64 A, así como estructuras de material compuesto o estructuras de material compuesto proyectado.

### Ejemplos

60 Se produjeron en primer lugar mediante preparación de mezcla las correspondientes composiciones de plástico. Los componentes individuales de acuerdo con la tabla 2 se mezclaron para ello en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK 25 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania)) a temperaturas entre 240 y 280 °C, se descargaron como cordón, se enfriaron hasta obtener la capacidad de granulación y se granularon. Tras el secado (por regla general dos días a 70 °C en el armario de secado a vacío) se realizó el procesamiento del granulado a temperaturas en el intervalo de 240 °C a 280 °C para obtener probetas normalizadas para las respectivas pruebas.

65 La estabilidad al filamento incandescente se determinó por medio de la prueba de filamento incandescente GWFI (*Glow-Wire Flammability-Index*) según IEC 60695-2-12 en placas redondas con un diámetro de 80 mm y un espesor

de 0,75 mm.

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

5 La determinación de la contracción por procesamiento, en cada caso de manera paralela y perpendicular a la dirección de inyección, se determinó según la norma ISO 294-4 en probetas de dimensión 60 mm • 60 mm • 2 mm a una temperatura de la masa de 260 °C y una temperatura del molde de 80 °C a 600 bar de compresión.

10 Como medida de la isotropía se calculó a continuación la deformación como cociente de la contracción por procesamiento de manera paralela a la dirección de la inyección y la contracción por procesamiento de manera perpendicular a la dirección de la inyección. Para la isotropía así calculada puede hablarse a partir de valores por encima de 0,8 de materiales con baja deformación.

15 Así presenta por ejemplo una poliamida 6 habitual en el comercio con el 30 % en peso de fibras de vidrio una contracción en el procesamiento del 0,3 %/0,7 % [paralela/perpendicular], lo que conduce entonces según la fórmula anteriormente mencionada a un valor de isotropía de sólo 0,4 y significa con ello una fuerte deformación.

En las normas citadas se toman como base las versiones vigentes en la fecha de solicitud de la presente invención.

20 En los ensayos se usaron:

Componente A): poliamida 6 (Durethan® B26, empresa Lanxess Deutschland GmbH, Köln, Alemania)

25 Componente B): sienita nefelínica (Minex® S-6 de la empresa Sibelco Speciality Minerals Europe, Rud, Noruega)

Componente C): fibra de vidrio cortada CS 7997 de la empresa Lanxess Deutschland GmbH, Köln, Alemania [diámetro de fibras promedio 11 µm, longitud de fibra promedio 4,5 mm, vidrio E]

30 Componente D): cianurato de melamina, [n.º CAS 37640-57-6] (Melapur® MC25, de la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania)

Componente H): etilen-bis-estearilamida [n.º CAS 110-30-5] como Loxiol® EBS de Emery Oleochemicals

35 Componente L): Lowinox® HD 98 - 50 D - TDS, 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-N,N'-hexametilendipropionamida [n.º CAS 23128-74-7]

**Tabla 2**

Componentes		1
A	[%]	70,8
B	[%]	20
C	[%]	5
D	[%]	4
H	[%]	0,1
L	[%]	0,1
GWFI (0,75 mm)	[°C]	960
HDT A	[°C]	>135
contracción por procesamiento (paralela)	[%]	0,6
contracción por procesamiento (perpendicular)	[%]	0,7
isotropía [paralela/perpendicular]		0,8

40 Las indicaciones de los componentes son en % en peso con respecto a la masa moldeable total.

El ejemplo en la **tabla 2** muestra que la composición de acuerdo con la invención en la prueba de filamento incandescente alcanza también en probetas de sólo 0,75 mm de espesor la temperatura máxima de 960 °C, a este respecto tiene con una isotropía por encima de 0,8 una tendencia a la deformación muy baja y no obstante presenta

45 estabilidades al termomoldeo según HDT A por encima de 135 °C.

**REIVINDICACIONES**

1. Composiciones que contienen
- 5        A) poliamida,  
           B) sienita nefelínica,  
           C) fibras de vidrio, y  
           D) cianurato de melamina.
- 10      2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** se usan poliamida 6 o poliamida 66.
3. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** se usa sienita nefelínica con un  $d_{95}$  en el intervalo de 1 a 150  $\mu\text{m}$ , determinado mediante difracción por láser de acuerdo con la norma ISO 13320.
- 15      4. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** se usan fibras de vidrio largas con una longitud de partida en el intervalo de 1 a 50 mm.
5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen 100 partes en peso del componente A), de 10 a 75 partes en peso del componente B), de 2 a 12 partes en peso del componente C) y de 0,1 a 40 partes en peso del componente D).
- 20      6. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente E) dióxido de titanio.
- 25      7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes A) a E) o en lugar de E) también F) al menos un agente de deslizamiento y/o de desmoldeo.
- 30      8. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes A) a F) o en lugar de E) y/o F) también G) al menos un absorbedor de 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.
- 35      9. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes A) a G) o en lugar de E) y/o F) y/o G) también H) al menos otro agente ignífugo distinto al cianurato de melamina.
- 40      10. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas por que** como componente H) se usan agentes ignífugos libres de halógeno y/o libres de fósforo.
11. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes A) a H) o en lugar de E) y/o F) y/o G) y/o H) también al menos una carga distinta de los componentes B) y C) como componente K).
- 45      12. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 11, **caracterizadas por que** la sienita nefelínica presenta un tamaño de partícula promedio ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 35  $\mu\text{m}$ , determinado mediante difracción por láser de acuerdo con la norma ISO 13320.
- 50      13. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizadas por que** la sienita nefelínica es de configuración en forma de partícula, no cilíndrica y presenta una relación de longitud con respecto a espesor inferior a 5.
- 55      14. Masas moldeables y productos que van a fabricarse a partir de ellas, **caracterizadas por que** contienen al menos una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Procedimiento para la fabricación de productos, **caracterizado por que** se mezclan en primer lugar los componentes de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 en al menos una herramienta de mezclado y esta mezcla que se encuentra entonces como masa moldeable, mediante al menos una salida de la herramienta de mezclado, o bien se alimenta al procesamiento posterior directo o se descarga como cordón y se corta por medio de una granuladora en gránulos de longitud deseada y las composiciones que se encuentran como masa moldeable o bien granulada se someten a un procedimiento de conformación.
- 60      16. Uso de sienita nefelínica para la fabricación de productos a base de poliamida.
- 65