(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 774 264**

(51) Int. Cl.:

C08L 77/06	(2006.01)
C08K 7/14	(2006.01)
C08K 5/04	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 5/5313	(2006.01)
C08K 3/38	(2006.01)
C08K 5/3492	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2014** **E 14194193 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020** **EP 2878631**

(54) Título: **Composiciones de poliamida**

(30) Prioridad:

28.11.2013 EP 13194835

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

IMMEL, TIMO;
ENDTNER, JOCHEN y
BIENMÜLLER, MATTHIAS

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 774 264 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

La invención se refiere a composiciones a base de combinaciones de poliamida y aditivos, al uso de estas composiciones en masas moldeables para la fabricación de productos estables frente al termomoldeo de corta duración así como a un procedimiento para la fabricación de productos a base de poliamida estables frente al termomoldeo de corta duración, en particular para aplicaciones eléctricas o electrónicas.

Estado de la técnica

Muchos grupos de construcción y componentes electrónicos y eléctricos comprenden productos eléctricos y/o electrónicos sensibles a la temperatura, en particular circuitos integrados sensibles al calor, cristales de oscilador, así como productos optoelectrónicos. En el curso del montaje de un grupo de construcción de este tipo, los contactos eléctricos previstos en los productos deben unirse de manera segura de procedimiento con circuitos impresos de una placa de circuitos impresos y/o con contactos eléctricos de otros productos. Este montaje se realiza con frecuencia con ayuda de un procedimiento de soldadura, en el que se sueldan conexiones de soldadura previstas en el producto con la placa de circuitos impresos. Para cada producto resulta a este respecto un intervalo seguro del tiempo de soldadura y temperatura de soldadura, en el que pueden producirse buenas uniones de soldadura. Para conseguir un buen resultado de soldadura, deben exponerse los productos durante la soldadura durante tiempos más largos a elevadas temperaturas. Así, por ejemplo, en la soldadura por ola se calienta el producto colocado en la placa de circuitos impresos en primer lugar lentamente hasta aproximadamente 100 °C. Después se realiza la verdadera soldadura, que se realiza normalmente a de 260 a 285 °C y dura al menos 5 segundos, seguida de la fase de solidificación, durante la cual se enfría lentamente el producto durante varios minutos.

De acuerdo con “http://de.wikipedia.org/wiki/Wellenl%C3%B6ten” es la soldadura por ola, también designada soldadura en ola de estaño, un procedimiento de soldadura con el que se sueldan grupos de construcción electrónicos (placas de circuitos impresos, grupos de construcción planos) de manera semi o completamente automática tras el equipamiento. El lado de soldadura de la placa de circuitos impresos se humedece en primer lugar en una estación de rociadura con fluonte con un fundente. Después se calienta previamente la placa de circuitos impresos por medio de calentamiento por convección (torbellino de calor, de manera que prácticamente en todas partes, también en el lado superior, se ajusta la misma temperatura), calefacción en espiral o irradiadores de infrarrojo. Esto se realiza por un lado para evaporar la proporción de disolvente del fundente (si no, formación de burbujas durante el proceso de soldadura), aumentar la acción química de los activadores y para evitar un estiraje por temperatura del grupo de construcción así como daño de las piezas de construcción mediante un aumento de la temperatura demasiado rápido durante la posterior soldadura.

Resultan datos exactos mediante perfiles de temperatura. A este respecto se instalan en una placa de circuitos impresos de muestra sensores de temperatura en puntos relevantes y se registran con un aparato medidor. Así se obtienen curvas de temperatura del lado superior y del lado inferior de placa de circuitos impresos para piezas de construcción seleccionadas. A continuación de esto se conduce el grupo de construcción a través de una o dos olas de soldadura. La ola de soldadura se genera mediante bombas de soldadura líquida mediante una abertura. La temperatura de soldadura se encuentra en caso de soldaduras que contienen plomo a aproximadamente 250 °C, en el caso de soldaduras libres de plomo preferentemente debido al impedimento de vapores que contienen plomo aproximadamente de 10 °C a 35 °C más alta, o sea a de 260 °C a 285 °C.

El tiempo de soldadura ha de seleccionarse de modo que el calentamiento no dañe ni a la placa de circuitos impresos ni a los elementos de construcción sensibles al calor. El tiempo de soldadura es el tiempo de contacto de la soldadura líquida por sitio de soldadura. Los tiempos de mantenimiento ascienden para placas de circuitos impresos laminadas por un lado a menos de un segundo y en caso de placas de circuitos impresos laminadas por los dos lados ascienden a no más de dos segundos. En caso de placas con múltiples circuitos impresos se aplican tiempos de soldadura individuales hasta seis segundos. Según la norma DIN EN 61760-1 de 1998, el tiempo máximo para una o también dos olas juntas es de 10 segundos. Pueden deducirse detalles más exactos de la cita bibliográfica mencionada anteriormente. Tras la soldadura es conveniente un enfriamiento del grupo de construcción para reducir la carga térmica de nuevo rápidamente. Esto se realiza a través de un enfriamiento directo mediante una unidad de refrigeración (instalación de climatización) directamente tras la zona de soldadura y/o mediante ventiladores convencionales en la estación de descenso o un túnel de refrigeración en la banda de retorno.

De esto resultan altos requerimientos de los materiales usados, en particular para la soldadura libre de plomo que va a usarse cada vez con más frecuencia por motivos ecológicos con intervalos de fusión elevados, con respecto a la estabilidad frente al termomoldeo de corta duración. Además deben tener los materiales de este tipo una muy buena estabilidad frente al envejecimiento en las temperaturas que aparecen durante la aplicación.

Las poliamidas termoplásticas tal como poliamida 6 (PA6) y poliamida 66 (PA66) son especialmente adecuadas debido a su buena procesabilidad, la capacidad de carga mecánica alta, su estabilidad frente a una pluralidad de

productos químicos de proceso, en particular sin embargo también debido a su alta estabilidad frente a la hidrolisis, para aplicaciones eléctricas y electrónicas. Esto se aplica en particular también para aplicaciones en la zona exterior. Sin embargo, las poliamidas puramente alifáticas tal como PA6 o PA66, debido a sus intervalos de fusión de aproximadamente 220 °C o bien 260 °C chocan rápidamente con sus límites, cuando en el proceso de fabricación de productos eléctricos o electrónicos – tal como por ejemplo durante la soldadura con soldaduras libres de plomo – se producen etapas de proceso con temperaturas por encima del punto de fusión de estas poliamidas.

Por el documento EP 0 997 496 A1 se conocen composiciones soldables (soldadura por vibración), que contienen una mezcla de PA66, PA6T/12, fibras de vidrio y un estabilizador térmico (CuI/KI).

El documento WO 2011/126794 A2 describe composiciones a base de PA66, PA6T/66 y dado el caso PA6I/6T, que contienen fibras de vidrio y estabilizadores térmicos tales como boehmita y borato de cinc, con buena apariencia superficial, propiedades ignífugas aceptables así como una larga duración del brillo a altas temperaturas y condiciones húmedas.

El documento WO 2013/188488 A2 expone ejemplos de composiciones que contienen PA66, PA66/6T así como dado el caso PA6 y, adicionalmente, fibras de vidrio y un estabilizador térmico a base de cobre. Estos muestran una alta resistencia a la tracción tras el envejecimiento en horno.

El documento WO2004/090036 A1 describe la fabricación de cuerpos moldeados de poliamida reforzados con fibra de vidrio, termoestabilizados e ignifugados para la industria eléctrica y electrónica, como por ejemplo componentes que se montan en placas de circuitos impresos conforme a la tecnología de montaje en superficie (Surface Mounting) con materiales de soldadura sin plomo. Para ello se proponen composiciones a partir de PA6T/66, un agente ignífugo (dimetilfosfinato de aluminio), fibras de vidrio, un estabilizador térmico (Irganox ® 1098) y un lubricante (estearato de calcio).

El documento WO 99/45070 A1 divulga composiciones de poliamida de alta fusión para aplicaciones electrónicas, entre otras cosas, a base de una poliamida con punto de fusión de al menos 280 °C, un termoplástico con un punto de fusión inferior a 230 °C, un compuesto orgánico halogenado y un agente de refuerzo inorgánico.

El documento WO 2013/014144 A1 describe composiciones de poliamida ignífugas a base de poliamidas semicristalinas semiaromáticas así como poliamidas semicristalinas alifáticas y un agente ignífugo no halogenado. En los ejemplos se encuentran combinaciones de PA4T/66 con PA46 y de PA4T/66 con PA66.

Finalmente, se remite también a G.Lau, Material Selection of Electronic Components - Zytel® High Temperature Nylon HTN and Zenite® LCP, Power Electronics Systems and Applications, 2006, ICPESA ‘06, 2ª Conferencia Internacional del 1 de noviembre de 2006, en la que Zytel® significa PA66 y HTN significa PA6T.

Teniendo en cuenta el estado de la técnica sería posible entonces, para las altas temperaturas de corta duración que surgen en los procesos de soldadura, con vistas a la fabricación de productos electrónicos, dentro de las poliamidas alifáticas, una sustitución por poliamida 4.6 (PA46) con un intervalo de fusión de aproximadamente 290 °C. Sin embargo se ha limitado mucho a las temperaturas de procesamiento recomendadas para PA46, idealmente entre 310 y 320 °C en la elección de aditivos adecuados. Esto se aplica en particular en el caso de agentes ignífugos térmicamente sensibles, sin embargo que pueden usarse aún bien por ejemplo en PA66 tal como en particular fósforo rojo, polifosfato de melamina o tris(dietilfosfinato) de aluminio. Con el uso de estos agentes ignífugos en PA46 existe, debido a las temperaturas de procesamiento más altas, un elevado riesgo de descomposición de tales aditivos y con ello por ejemplo una tendencia elevada a la corrosión del metal, por ejemplo en el caso del procesamiento de, por ejemplo, productos de híbrido de plástico-metal, o formación de revestimiento. Otra dificultad en el caso de PA46 es elevada absorción de agua en comparación con PA6 y PA66, que tiene como consecuencia además también una modificación de la dimensión más fuerte de los productos fabricados a partir de PA46.

Como alternativa a PA46 es concebible una sustitución por poliamidas parcialmente aromáticas parcialmente cristalinas, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante incorporación de ácido tereftálico en la estructura de poliamida. Ejemplos de esto son PA6T/6, PA6T/66 o PA6T/6I/66, en las que “T” representa ácido tereftálico, “I” representa ácido isoftálico y “/” representa un copolímero. Estos materiales ofrecen en comparación con PA46 la ventaja de una absorción de agua más baja. También pueden conseguirse intervalos de fusión por encima de 300 °C. Además de las limitaciones mencionadas en el caso de PA46 con respecto a los aditivos térmicamente sensibles se han considerado en el caso de las poliamidas parcialmente aromáticas sin embargo aún limitaciones debido a la viscosidad de fusión claramente más alta y a una velocidad de cristalización reducida (Ludwig Bottenbruch, Rudolf Binsack (ed.): Technische Thermoplaste Teil 4. Polyamide. Hanser Verlag München, pág. 803-809)

El objetivo de la presente invención consistía, por tanto, en facilitar composiciones a base de poliamidas termoplásticas, que presentaran por un lado una estabilidad frente al termomoldeo de corta duración mejorada en comparación con PA66, por otro lado sin embargo que pudieran procesarse con las bajas temperaturas habituales

para PA66, debido a ello que tuvieran menos limitaciones en la elección de aditivos térmicamente sensibles, en particular agentes ignífugos, y que presentaran buenas propiedades mecánicas así como, en el caso de los productos que van a fabricarse a partir de las composiciones, en los procesos de soldadura, una alta estabilidad frente al termomoldeo de corta duración.

Una estabilidad frente al termomoldeo de corta duración a una temperatura definida para productos a base de PA66 significa, en el sentido de la presente invención, que una probeta con las dimensiones 20 • 13 • 1,5 mm con esquinas y cantos perpendiculares sobre la placa de vidrio durante 15 min a la temperatura anteriormente definida no experimenta variación de forma y, adicionalmente, no muestra nada de adhesión a la placa de vidrio. Para el ensayo, la probeta tumbada de manera plana sobre la placa de vidrio se introduce durante 15 min en un horno de aire caliente convencional en el mercado precalentado a la temperatura objetivo y, a continuación, mediante el aire ambiente circundante que está a una temperatura de 23 °C +/- 2 °C = temperatura ambiente, se enfría de nuevo a la temperatura ambiente. No se produce variación de forma en el sentido de la presente invención o estabilidad frente al termomoldeo de corta duración cuando las esquinas y cantos de la probeta no presentan, tras el almacenamiento en caliente, ningún redondeamiento superior a un radio de 0,8 mm. El radio indica, a este respecto, el grado de redondeamiento de una esquina o canto, al describir el tamaño de un círculo imaginario que puede inscribirse en una esquina o canto de la probeta de tal modo que el círculo imaginario representa la redondez. Cuanto mayor sea el radio, más redondas serán las esquinas o los cantos. No se produce nada de adhesión en el sentido de la presente invención cuando la probeta se cae de la placa de vidrio tras inclinar esta 90° de la horizontal a la vertical.

Véase a este respecto también el capítulo “Variación del radio de esquina de esquinas rectangulares redondeadas”: http://help.adobe.com/de_DE/framemaker/usingAVSd817046a44el05e21e63e3dllab7f7960b-7f38.html.

Las buenas propiedades en el sentido de la presente invención se caracterizan en el caso de los productos que van a fabricarse en particular por altos valores mecánicos en la resistencia a la flexión y el módulo de flexión, una estabilidad frente al termomoldeo a ser posible alta (valor HDT A) así como en relación a la resistencia a la llama por altos valores de GWIT. Altos valores GWIT en el sentido de la presente invención son valores iguales o superiores a 750 °C. Altos valores en relación a la resistencia a la flexión se sitúan en 228 MPa o más. Altos valores en relación a la estabilidad frente al termomoldeo se sitúan en 227 °C o más.

La resistencia a la flexión en la mecánica técnica es un valor de una tensión por flexión en una pieza de construcción solicitada hasta la flexión, en cuya superación se produce el fallo mediante ruptura de la pieza de construcción. Ésta describe la resistencia de una pieza de trabajo, que se opone a su flexión completa o su ruptura. En el ensayo de flexión de corto tiempo según la norma ISO 178 se colocan probetas en forma de barras, preferentemente con las dimensiones 80 mm · 10 mm · 4 mm, en los extremos en dos soportes y se carga en el centro con un punzón de flexión (Bodo Carlowitz: Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen, 6ª edición, Giesel-Verlag für Publizität, 1992, pág. 16-17).

De acuerdo con “http://de.wikipedia.org/wiki/Biegeversuch” se determina el módulo de flexión en el ensayo de flexión de 3 puntos, en el que se coloca una probeta sobre dos bases y en el centro se carga con un punzón de prueba. Esto es probablemente la forma usada con más frecuencia del ensayo de flexión. El módulo de flexión se calcula en una muestra plana entonces tal como sigue:

$$E = l_{\mathrm{v}}^{3}(X_{\mathrm{H}} - X_{\mathrm{L}}) / 4\, D_{\mathrm{L}} b a^{3}$$

en el que E = módulo de flexión en kN/mm^2; l_V = distancia entre los apoyos en mm; X_H = final de la determinación del módulo de flexión en kN; X_L = inicio de la determinación del módulo de flexión en kN; D_L = flexión en mm entre X_H y X_L; b = anchura de la muestra en mm; a = grosor de la muestra en mm.

La estabilidad frente al termomoldeo es una medida de la capacidad de carga de la 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. Un procedimiento es la prueba de la estabilidad frente al termomoldeo según la norma DIN EN ISO 75-1,-2,-3 (precursora: DIN 53461) según la cual para la determinación de la temperatura de estabilidad frente al termomoldeo se usa una probeta 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 σ_f de 1,80 N/mm^2 (procedimiento A) mediante pesas o/y resortes una fuerza

$$\mathrm{F} = 2\sigma_{\mathrm{f}} b h^{2} / 3\, L,$$

en la que significan b = anchura de muestra, h = altura de muestra y L = distancia del soporte. Véase también: http://de.wikipedia.org/wikiAV%C3%A4rmeformbest%C3%A4ndigkeit.

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 frente al termomoldeo HDT (en inglés *heat deflection temperature* o *heat distortion temperature*).

El valor GWIT se determina mediante pruebas de filamento incandescente en productos finales y materiales de acuerdo con IEC 60695-2-13. La norma europea EN 60335-1 “Sicherheit elektrischer Geräte für den Hausgebrauch und ähnliche Zwecke Teil 1: Allgemeine Anforderungen” contiene en el apartado 30 “Widerstand gegen Feuer und Wärme” requerimientos de seguridad específicos que deben cumplirse con ayuda de los ensayos descritos en EN/IEC 606952-10 a 13, refiriéndose IEC 60695-2-13 a las pruebas con el filamento incandescente para la inflamabilidad de materiales (GWIT). Para electrodomésticos sin vigilancia de >0,2 A existe de acuerdo con la norma EN 60335-1, apartado 30 el requerimiento IEC 60695-2-13, de una inflamabilidad de materiales (GWIT) 775 °C < 5 s.

El desarrollo del ensayo en el caso de la prueba de GWIT es tal como sigue: Las muestras se exponen en etapas de 50 °C desde 500 hasta 900 °C y a 960 °C durante 30 s al filamento incandescente. La muestra se clasifica como inflamada cuando se quema más de 5 s. La temperatura a la que el material no se inflama en 3 ensayos (ejemplo: 750 °C) más 25 K, se designa como GWIT (775 °C).

El requerimiento de la inflamabilidad durante 5 s es muy estricto y algunos plásticos ignífugos que consiguen la clasificación UL94 V0, fracasan, dado que sólo poco después de los 5 s se extinguen. Se hace referencia especialmente en el presente documento a plásticos con agentes ignífugos que actúan en la fase gaseosa.

Para mejorar la prueba de GWIT, se realizó en 2007 un ensayo cooperativo con la participación de la industria y la VDE (Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V.). Los resultados se consideraron de manera conjunta en el contexto de un ensayo cooperativo IEC/TC 89 internacional en otras cosas para la mejora de los procedimientos de prueba de GWIT. Los ensayos cooperativos mostraron que el entorno de la prueba, la cámara de la prueba, el filamento incandescente y la medición de la temperatura no se han definido de manera exacta y pueden conducir a resultados dispersos. Con la excepción de fenómenos de corona, que ya no se consideran llamas, los conocimientos obtenidos no conducirán sin embargo muy probablemente a modificaciones mayores en las revisiones de las normas GWIT.

La solución para el objetivo y objeto de la presente invención son composiciones que contienen

a) del 15 al 90 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 60 % en peso de poliamida 66,

b) del 3 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 20 % en peso de poliamida 46,

c) del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 10 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 35 % en peso de fibras de vidrio y

d) del 0,01 al 3 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,8 % en peso al menos de un estabilizador térmico,

en las que la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes resulta siempre 100.

Sin embargo, la solución para el objetivo y objeto de la presente invención también son composiciones que contienen

a) del 15 al 91,99 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 60 % en peso de poliamida 66,

b) del 3 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 20 % en peso de poliamida 46,

c) del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 10 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 35 % en peso de fibras de vidrio, y

d) del 0,01 al 3 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,8 % en peso de al menos un estabilizador térmico,

en las que la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes resulta siempre 100.

Se indica para la aclaración que por el contexto de la presente invención están comprendidas todas las definiciones y los parámetros expuestos a continuación en general o mencionados en intervalos de preferencia en combinaciones discrecionales. A no ser que se indique otra cosa, todos los datos se refieren a temperatura ambiente

(RT) = 23 + / - 2 °C y a presión normal de 1 bar.

Además, cabe señalar como aclaración que las composiciones pueden ser, en una forma de realización preferente, mezclas de los componentes a), b), c) y d) así como masas moldeables termoplásticas que se producen a partir de estas mezclas por medio de procedimientos de transformación, preferentemente por medio de al menos un aparato de mezclado o amasado, pero también productos que se producen a su vez a partir de estas, en particular mediante extrusión o moldeo por inyección.

La preparación de las composiciones de acuerdo con la invención para un uso posterior tiene lugar mediante mezclado de los componentes a), b), c) y d) que se añadirán como eductos en al menos una herramienta mezcladora. De este modo se obtienen masas moldeables como productos intermedios, en los que se basan las composiciones de acuerdo con la invención. Estas masas moldeables –también denominadas masas moldeables termoplásticas– pueden estar compuestas o bien exclusivamente de los componentes a), b), c) y d), o bien contener, además de los componentes a), b), c) y d), aún otros componentes. En este caso, al menos uno de los componentes a), b), c) o d) ha de variarse en el marco de los intervalos de cantidades indicados de tal modo que la suma de todos los porcentajes en peso resulte siempre 100.

En el caso de las masas moldeables termoplásticas y de los productos que se producen a partir de las mismas, la cantidad de las composiciones de acuerdo con la invención en los mismos se sitúa preferentemente en el intervalo del 50 al 100 % en peso, preferentemente en el intervalo del 90 al 100 % en peso, siendo los demás componentes o el resto de elementos constituyentes aditivos que elegirá el experto en la materia en función del posterior uso de los productos, preferentemente a partir de al menos uno de los componentes e) a h) definidos a continuación.

A no ser que indique otra cosa, todos los datos relativos a puntos de fusión de los termoplásticos semicristalinos aquí mencionados se basan en el método del tubo capilar y del microscopio de polarización de acuerdo con ISO 3146 o en la determinación a través de calorimetría diferencial dinámica (DSC), debiendo cumplirse una de las alternativas mencionadas. La determinación del punto de fusión con DSC tiene lugar en este caso en un equipo Mettler DSC822e. A este respecto, a una tasa de calentamiento de 20 °C/min, el punto de fusión se lee como pico del primer calentamiento, estando el equipo programado de tal modo que atraviese un intervalo de temperatura de 25 °C a 360 °C. El experto en la materia conoce los métodos mencionados; se remite a este respecto, entre otros, a http://amozeshi.aliexirs.ir/Kunststoff-Lexikon.html.

Componente a)

La PA66 [n.º CAS 32131-17-2] que va a usarse como componente a) es una poliamida parcialmente cristalina y se produce a partir de hexametilendiamina (HMD) y ácido adípico. Se produce mediante una policondensación con escisión de agua y presenta un punto de fusión a 260 °C. La caracterización de las poliamidas 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, entonces esto significa que se ha partido de un ácido α,ω-aminocarboxílico o de la lactama derivada del mismo; por lo demás se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, páginas 272 y siguientes, VDI-Verlag, 1976. De acuerdo con el documento DE 10 2011 084 519 A1 tienen las poliamidas parcialmente cristalinas una entalpia de fusión de más de 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. Éstas se diferencian debido a ello de las poliamidas semicristalinas que tienen 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 y de las poliamidas amorfas con 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. La PA66 parcialmente cristalina que va a usarse como componente a) de acuerdo con la invención puede obtenerse por ejemplo con la denominación Durethan® A30 de Lanxess Deutschland GmbH, Köln, Alemania. Cabe señalar como aclaración que el PA66 que va a utilizarse de acuerdo con la invención no es un copolímero con componentes monoméricos distintos de PA66.

Componente b)

Como componente b) se usa poliamida 46 (PA46), que puede obtenerse a partir de tetrametilendiamina y ácido adípico [n.º CAS 50327-22-5 11]. PA46 puede obtenerse, entre otros, de DSM Engineering Plastics, Sittard, Países Bajos con el nombre Stanyl®. Cabe señalar como aclaración que la PA46 que va a utilizarse de acuerdo con la invención no es un copolímero con componentes monoméricos distintos de PA46.

Componente c)

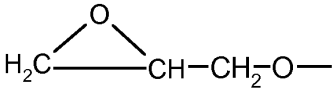
Las fibras de vidrio que van a usarse como componente c) de acuerdo con la invención tienen preferentemente un diámetro de fibras en el intervalo de 7 a 18 µm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 9 a 15 µm, y se añaden como fibras sinfín o como fibras de vidrio cortadas o molidas. Las fibras se dotan preferentemente de un sistema de acabado adecuado y un adhesivo o bien sistema de adhesivo, de manera especialmente preferente a base de silano.

Los adhesivos a base de silano muy especialmente preferentes para el pretratamiento son compuestos de silano de fórmula general (I)

$$(X\text{-}(CH_2)_q)k\text{-}Si\text{-}(O\text{-}CrH_2r+1)_4\text{-}k \qquad (I)$$

en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X: NH_2-, HO-,



q: un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4,

r: un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2,

k: un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

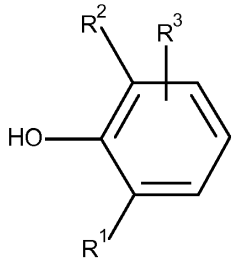
Los adhesivos en particular preferentes son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltrietoxisilano, aminobutiltrietoxisilano así como los correspondientes silanos que contienen como sustituyente X un grupo glicidilo.

Para el acabado de las fibras de vidrio se usan los compuestos de silano preferentemente en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,25 al 1,5 % en peso y en particular del 0,5 al 1 % en peso, con respecto a las fibras de vidrio para el revestimiento de superficie.

Las fibras de vidrio pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa moldeable o el producto que va a fabricarse a partir de la misma, en la masa moldeable o en el producto un valor d97 o d50 más pequeño que las fibras de vidrio usadas originariamente. Las fibras de vidrio pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa moldeable o bien el cuerpo moldeado, en la masa moldeable o en el cuerpo moldeado distribuciones de longitudes más cortas que las usadas originariamente.

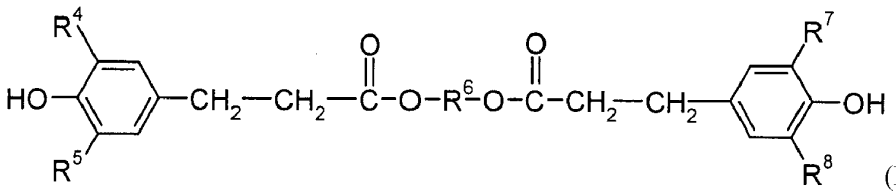
Componente d)

Como componente d) se usa al menos un estabilizador térmico. Los estabilizadores térmicos que van a seleccionarse preferentemente se seleccionan del grupo de los fenoles estéricamente impedidos, tratándose de compuestos con estructura fenólica, que presentan en el anillo fenólico al menos un grupo estéricamente exigente. Los grupos estéricamente 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. Los estabilizadores térmicos especialmente preferentes son fenoles estéricamente impedidos que contienen al menos una estructura de fórmula (II),



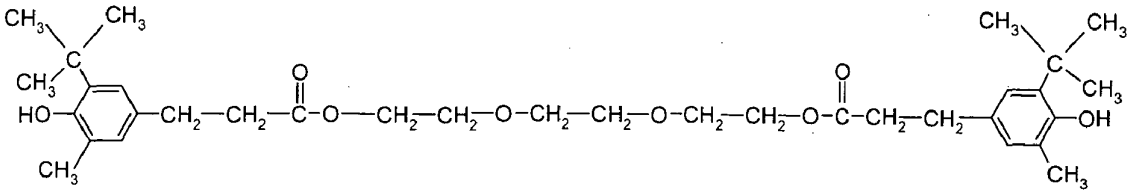
(II)

en la que R^1 y R^2 representa un grupo alquilo, representa un grupo alquilo sustituido o representa un grupo triazol sustituido, en la que los restos R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y R^3 representa un grupo alquilo, representa un grupo alquilo sustituido, representa un grupo alcoxi o representa un grupo amino sustituido. Los estabilizadores térmicos de fórmula (II) muy especialmente preferentes se describen como antioxidantes por ejemplo en el documento DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617), cuyo contenido se comprende en su totalidad por la presente solicitud. Otro grupo de fenoles estéricamente impedidos preferentes se derivan de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, en particular de ácidos bencenopropiónicos sustituidos. Los compuestos especialmente preferentes de esta clase son compuestos de fórmula (III)

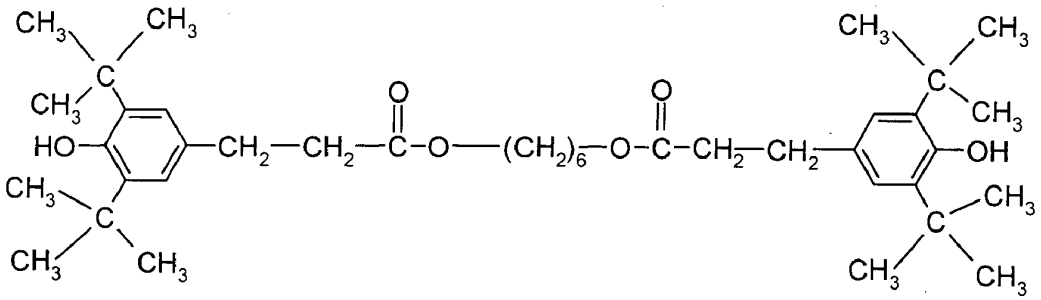


(III)

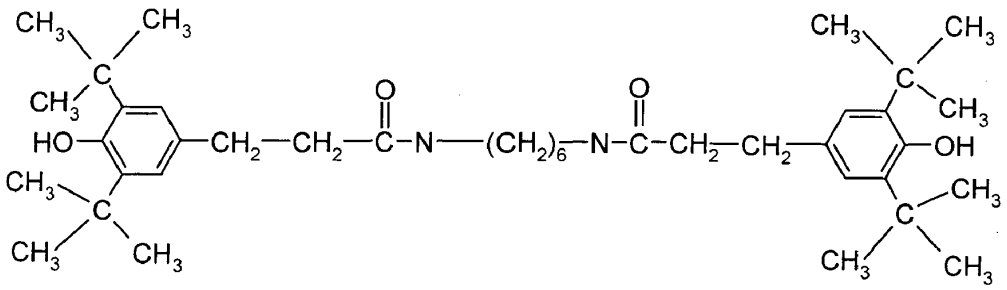
en la que R^4, R^5, R^7 y R^8 independientemente entre sí representan grupos alquilo C_1-C_8, que por su parte pueden estar sustituidos, de los cuales al menos uno es un grupo estéricamente exigente, y R^6 significa un resto alifático divalente con 1 a 10 átomos de C, que puede presentar en la cadena principal también enlaces C-O. Ejemplos de compuestos de fórmula (III) son compuestos de fórmula (IV), (V) y (VI).



(IV) (Irganox® 245 de la empresa BASF SE)



(V) (Irganox® 259 de la empresa BASF SE)



(VI) (Irganox® 1098 de la empresa BASF SE)

Los estabilizadores térmicos muy especialmente preferentes se seleccionan del grupo 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de 1,6-hexanodiol, tetrakis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de diestearilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo-[2.2.2]oct-4-il-metilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tio-triazilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terc-butilfenol), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencildimetilamina.

Los estabilizadores térmicos particularmente preferentes se seleccionan del grupo de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), 1,6-hexandiol-bis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox® 259), pentaeritritil-tetrakis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] así como N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamida (Irganox® 1098) y el Irganox® 245 descrito anteriormente de la empresa BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

De acuerdo con la invención en particular de manera muy especialmente preferente se usa N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamida [n.º CAS 23128-74-7] como estabilizador térmico, que puede obtenerse como Irganox® 1098 de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

Componente e)

En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a composiciones que contienen adicionalmente a los componentes a), b), c), d) aún
e) del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2 % en peso de dipentaeritritol [n.º CAS 126-58-9] y/o tripentaeritritol [n.º CAS 78-24-0], reduciéndose al menos uno de los componentes a), b), c) o d) en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso resulte 100.

Componente f)

En una forma de realización preferente se refiere la presente invención a composiciones que contienen adicionalmente a los componentes a) a e), o en lugar del componente e), aún
f) del 1 al 55 % en peso, preferentemente del 2 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 20 % en peso al menos de un agente ignífugo, reduciéndose al menos uno de los componentes a), b), c) o d) así como dado el caso e) en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso resulte siempre 100.

Los agentes ignífugos preferentes son compuestos de halógeno orgánicos habituales en el comercio con sinergistas o compuestos de nitrógeno orgánicos habituales en el comercio o compuestos de fósforo orgánicos/inorgánicos, que se usan de manera individual o en mezcla entre sí. Pueden usarse también aditivos ignífugos minerales tal como hidróxido de magnesio o carbonatos de Ca-Mg hidratados (por ejemplo documento DE-A 4 236 122). Como compuestos que contienen halógeno, en particular compuestos bromados y clorados se mencionan preferentemente etilen-1,2-bistetrabromoftalimida, decabromodifeniletano, oligómero de tetrabromobisfenol-A-epoxi, oligocarbonato de tetrabromobisfenol-A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol-A, poliacrilato de pentabromobencilo, poliestireno bromado o polifenilenéteres bromados. Como compuestos de fósforo son adecuados los compuestos de fósforo de acuerdo con el documento WO-A 98/17720 (= US 6 538 024), preferentemente 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), fosfato de trifenilo (TPP), 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. Como compuestos de nitrógeno se tienen en cuenta en particular melamina o cianurato de melamina, productos de reacción de triclorotriazina, piperazina y morfolina de acuerdo con el n.º CAS 1078142-02-5 (por ejemplo MCA PPM Triazin HF de la empresa MCA Technologies GmbH, Biel-Benken, Suiza). Como sinergistas son adecuados preferentemente compuestos de antimonio, en particular trióxido de antimonio o pentóxido de antimonio, compuestos de cinc, compuestos de estaño, en particular estannato de cinc o boratos, en particular boratos de cinc.

También pueden añadirse al agente ignífugo los denominados agentes formadores de carbono y polímeros de tetrafluoroetileno.
Entre los agentes ignífugos que contienen halógeno se usan de manera especialmente preferente poliestirenos bromados, tal como por ejemplo Firemaster® PBS64 (Great Lakes, West Lafayette, EE.UU.) o fenilenéteres bromados en cada caso en particular preferentemente en combinación con trióxido de antimonio y/o estannatos de cinc como sinergistas. Entre los agentes ignífugos libres de halógeno se usan de manera especialmente preferente tris(dietilfosfinato) de aluminio en combinación con polifosfato de melamina (por ejemplo Melapur® 200/70 de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) y borato de cinc (por ejemplo Firebrake® 500 o Firebrake® ZB de RioTinto Minerals, Greenwood Village, EE.UU.) o tris(dietilfosfinato) de aluminio en combinación con fosfonato de aluminio y/o fosfonato de aluminio hidratado.

En particular de manera muy especialmente preferente se usa como agente ignífugo tris(dietilfosfinato) de aluminio (por ejemplo Exolit® OP1230 de Clariant International Ltd. Muttenz, Suiza) (n.º CAS 225789-38-8) en una combinación con polifosfato de melamina (Melapur® 200/70) [n.º CAS 218768-84-4] y/o borato de cinc (Firebrake® 500) [n.º CAS 1332-07-6].

Componente g)

En una forma de realización preferente contienen las composiciones de acuerdo con la invención adicionalmente a los componentes a) a f) o en lugar de los componentes e) y/o f) aún
g) del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 7 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 5 % en peso al menos de un aditivo que actúa alargando la cadena de la serie de los bisfenol-diglicidiléteres, de las novolacas de epoxi-cresol o de las novolacas de epoxi-fenol, reduciéndose al menos uno de los componentes a), b), c) así como dado el caso e) y/o f) en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso resulte 100.

Las novolacas de epoxi-fenol o bien novolacas de epoxi-cresol pueden obtenerse como productos de condensación de fenol o bien cresol con formaldehído y posterior reacción con epiclorhidrina. Un ejemplo es el Araldite® ECN 1280-1 de la empresa Huntsman, Everberg, Bélgica.

Preferentemente se usan bisfenol-diglicidiléteres. Estos pueden obtenerse mediante reacciones de derivados de bisfenol con epiclorhidrina. Los componentes de bisfenol preferentes son 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano (bisfenol AP), bis(4-hidroxifenil)sulfona (bisfenol S) y bis(4-hidroxidifenil)metano (bisfenol F), prefiriéndose especialmente bisfenol-A.

Se prefieren muy especialmente bisfenol-A-diglicidiléteres [n.º CAS 1675-54-3] sólidos con un punto de ablandamiento por encima de 60 °C tal como por ejemplo el Araldite® GT7071 de la empresa Huntsman, Everberg, Bélgica.

Componente h)

En una forma de realización preferente contienen las composiciones de acuerdo con la invención adicionalmente a los componentes a) a g) o en lugar de los componentes e) y/o f) y/o g) aún
h) del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,01 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 5 % en peso al menos de otro aditivo distinto de los componentes c) a g), reduciéndose al menos uno de los componentes a), b), c), d) así como dado el caso e) y/o f) y/o g) en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso resulte 100.

Los aditivos habituales del componente h) son preferentemente estabilizadores distintos del componente d), agentes de desmoldeo, estabilizadores UV, estabilizadores de rayos gamma, antiestáticos, coadyuvantes de flujo, agentes ignífugos, modificadores elastoméricos, aditivos de protección frente a incendio, emulsionantes, agentes de nucleación, captadores de ácido, ablandadores, lubricantes, colorantes o pigmentos. Los aditivos mencionados y otros adecuados se describen por ejemplo en Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3ª edición, Hanser-Verlag, München, Wien, 1989 y en Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, München, 2001. Los aditivos pueden usarse solos o en mezcla o bien en forma de mezclas básicas.

Como estabilizadores se usan preferentemente fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos o sus mezclas.

Los agentes de desmoldeo preferentes se seleccionan de la serie ceras de éster, tetraestearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga, sales de los ácidos grasos de cadena larga, derivados de amida de los ácidos grasos de cadena larga o ceras montana así como ceras de polietileno o bien polipropileno de bajo peso molecular y ceras de homopolímero de etileno.

Los ácidos grasos de cadena larga preferentes son ácido esteárico o ácido behénico. Las sales de ácidos grasos de cadena larga preferentes son estearato de calcio o estearato de cinc. El derivado de amida de ácidos grasos de cadena larga preferente es etilen-bis-estearilamida [n.º CAS 110-30-5]. Las ceras montana preferentes son mezclas de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C.

Como pigmentos o bien colorantes pueden usarse preferentemente sulfuro de cinc, dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, hollín, ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, nigrosina y antraquinonas. El dióxido de titanio que va a usarse preferentemente como pigmento tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 90 nm a 2000 nm. Para el dióxido de titanio que va a usarse preferentemente como pigmento de acuerdo con la invención se tienen en cuenta pigmentos de dióxido de titanio, cuyas estructuras base pueden prepararse según el procedimiento de sulfato (SP) o cloruro (CP) y tienen la estructura anatasa y / o rutilo, preferentemente estructura rutilo. La estructura base no debe estar estabilizada, sin embargo se prefiere una estabilización especial: en el caso de estructura base CP mediante una impurificación con Al del 0,3-3,0 % en peso (calculado como Al_2O_3) y un exceso de oxígeno en la fase gaseosa durante la oxidación del tetracloruro de titanio para dar dióxido de titanio de al menos el 2 %; en el caso de estructura base SP mediante una impurificación por ejemplo con Al, Sb, Nb o Zn. Para obtener una luminosidad suficientemente alta de los productos que van a fabricarse a partir de las composiciones de acuerdo con la invención, se prefiere especialmente una “ligera” estabilización con Al, o bien en caso de cantidades de impurificación de 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 destrucción 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 en la superficie de dióxido de titanio. Los radicales formados tienen 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 de manera inorgánica posteriormente, de manera especialmente preferente con óxidos de Si y / o Al y / o Zr y / o mediante el uso de compuestos de Sn.

Preferentemente, la superficie de dióxido de titanio pigmentario está cubierta con precipitaciones amorfas de hidratos de óxido de los compuestos SiO_2 y / o Al_2O_3 y / o óxido de zirconio. La envoltura de Al_2O_3 facilita la dispersión del pigmento en la matriz de polímero, la envoltura de SiO_2 dificulta el intercambio de carga en la superficie del pigmento e impide debido a ello la degradación del polímero.

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.

El dióxido de titanio [n.º CAS 13463-67-7] que va a usarse como pigmento en particular preferentemente de acuerdo con la invención como componente h) presenta preferentemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 90 nm a 2000 nm, preferentemente en el intervalo de 200 nm a 800 nm.

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

Como agentes de nucleación se usan preferentemente talco, fenilfosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio o dióxido de silicio, prefiriéndose especialmente talco [n.º CAS 14807-96-6], en particular talco microcristalino. El talco, designado también como polvo de talco, es un silicato estratificado con la composición química $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$, que cristaliza dependiendo de la modificación como talco-1A en el sistema cristalino triclínico o como talco-2M en el sistema cristalino monoclínico (http://de.wikipedia.org/wiki/Talkum). El talco que va a usarse de acuerdo con la invención puede adquirirse por ejemplo como Mistron® R10 de Imerys Talc Group, Toulouse, Francia (Rio Tinto Group).

Como captador de ácido se usan preferentemente hidrotalcita, creta, bohemita o estannatos de cinc.

Como ablandadores se usan preferentemente éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites de hidrocarburos o N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Como aditivo que va a usarse como modificador elastomérico se usa preferentemente uno o varios polímeros de injerto E de

E.1 del 5 % al 95 % en peso, preferentemente del 30 % al 90 % en peso, al menos de un monómero de vinilo en

E.2 del 95 % al 5 % en peso, preferentemente del 70 % al 10 % en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C.

La base de injerto E.2 tiene en general un tamaño de partícula promedio (valor d_{50}) de 0,05 μm a 10 μm, preferentemente de 0,1 μm a 5 μm, de manera especialmente preferente de 0,2 μm a 1 μm.

Los monómeros E.1 son preferentemente mezclas de

E.1.1 del 50 % al 99 % en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos sustituidos en el núcleo (tales como por ejemplo estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C_1-C_8) de ácido metacrílico (tales como por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

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

Los monómeros E.1.1 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α-metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros E.1.2 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo.

Los monómeros especialmente preferentes son E.1.1 estireno y E.1.2 acrilonitrilo.

Las bases de injerto E.2 adecuadas para los polímeros de injerto que van a usarse en los modificadores elastoméricos son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, o sea aquéllos a base de etileno/propileno y eventualmente dieno, cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo.

Las bases de injerto E.2 preferentes son cauchos de dieno (por ejemplo 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 (por ejemplo de acuerdo con E.1.1 y E.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente E.2 se encuentre por debajo de < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -10 °C.

Se prefiere especialmente como base de injerto E.2. caucho de polibutadieno puro.

Los polímeros E especialmente preferentes son polímeros ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión), tales 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 E.2 asciende a al menos un 30 % en peso, preferentemente a al menos un 40 % en peso (medida en tolueno). ABS significa copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno [n.º CAS 9003-56-9] y es un terpolímero sintético de los tres tipos de monómero distintos acrilonitrilo, 1,3-butadieno y estireno. Pertenece a los termoplásticos amorfos. Las proporciones de cantidad pueden variar a este respecto del 15-35 % de acrilonitrilo, del 5-30 % de butadieno y del 40-60 % de estireno.

Los modificadores elastoméricos o bien copolímeros de injerto E se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

Ciertos 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.

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 E 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.

Los cauchos de acrilato adecuados se basan en bases de injerto E.2, que son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, eventualmente con hasta el 40 % en peso, con respecto a E.2, de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres alquílicos C_1-C_8, preferentemente éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres haloalquílicos, preferentemente éster halo-alquílico C_1-C_8, en particular preferentemente acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

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 de polioles saturados con de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tal como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tal como por ejemplo cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, tal como di- y trivinilbencenos, sin embargo también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

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

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

En el 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 E.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 E.2, son por ejemplo acrilonitrilo, estireno, α-metilestireno, acrilamida, vinil-alquil(C_1-C_6)-éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base de injerto E.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con E.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).

Independientemente del componente c) pueden estar contenidas como aditivos cargas y/o sustancias de refuerzo adicionales en las composiciones de acuerdo con la invención.

Preferentemente se usan sin embargo también una mezcla de dos o más cargas y/o sustancias de refuerzo distintas, en particular a base de talco, mica, silicato, cuarzo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio y/o cargas y/o sustancias de refuerzo en forma de

fibra a base de fibras de carbono. Preferentemente se usan cargas en forma de partículas minerales a base de mica, silicato, cuarzo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato o sulfato de bario. De manera especialmente preferente se usan de acuerdo con la invención cargas en forma de partícula minerales a base de wollastonita o caolín.

De manera especialmente preferente se usan además también cargas minerales en forma de aguja como aditivo. 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. Como ejemplo se mencionan wollastonitas en forma de aguja. Preferentemente, el mineral presenta una proporción de longitud : diámetro de 2:1 a 35:1, de manera especialmente preferente de 3:1 a 19:1, lo más preferentemente de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula promedio de los minerales en forma de aguja de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en menos de 20 μm, de manera especialmente preferente en menos de 15 μm, en particular preferentemente en menos de 10 μm determinado con un CILAS GRANULOMETER.

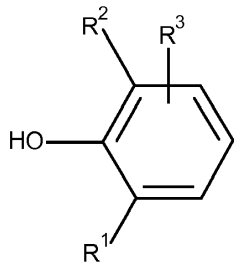
Tal como ya se ha descrito anteriormente en el componente c), puede estar modificada en superficie en una forma de uso preferente la carga y/o sustancia de refuerzo, de manera especialmente preferente con un agente adhesivo o bien sistema de agente adhesivo, en particular preferentemente a base de silano. El pretratamiento no es sin embargo forzosamente necesario.

Para el acabado de las cargas que van a usarse como aditivo 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.

Las cargas en forma de partículas que se usan adicionalmente como componente h) también pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para dar la masa moldeable o bien el cuerpo moldeado, en la masa moldeable o bien en el cuerpo moldeado, un valor d97 o bien d50 más pequeño de lo que se usaría de manera originaria.

Formas de realización preferentes

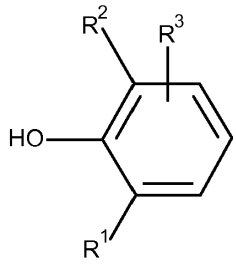
En una forma de realización preferente se refiere la presenta invención a composiciones que contienen PA66 y PA46 así como fibras de vidrio y al menos un estabilizador térmico seleccionado del grupo de los fenoles estéricamente impedidos de fórmula (II),



(II)

en la que R^1 y R^2 representa un grupo alquilo, representa un grupo alquilo sustituido o representa un grupo triazol sustituido, en la que los restos R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y R^3 representa un grupo alquilo, representa un grupo alquilo sustituido, representa un grupo alcoxi o representa un grupo amino sustituido, preferentemente al menos un estabilizador térmico seleccionado del grupo 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de 1,6-hexanodiol, tetrakis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de diestearilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo-[2.2.2]oct-4-il-metilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriazilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terc-butilfenol), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencildimetilamina, de manera especialmente preferente al menos un estabilizador térmico seleccionado del grupo 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de 1,6-hexanodiol (Irganox® 259), tetrakis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol y N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamida (Irganox® 1098), en particular N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamida.

En una forma de realización preferente se refiere la presente invención a composiciones que contienen PA66 y PA6T/6 así como fibras de vidrio y al menos un estabilizador térmico seleccionado del grupo de los fenoles estéricamente impedidos de fórmula (II),



(II)

en la que R^1 y R^2 representa un grupo alquilo, representa un grupo alquilo sustituido o representa un grupo triazol sustituido, en la que los restos R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y R^3 representa un grupo alquilo, representa un grupo alquilo sustituido, representa un grupo alcoxi o representa un grupo amino sustituido, preferentemente al menos un estabilizador térmico seleccionado del grupo 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de 1,6-hexanodiol, tetrakis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de diestearilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo-[2.2.2]oct-4-il-metilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriazilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terc-butilfenol), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencildimetilamina, de manera especialmente preferente al menos un estabilizador térmico seleccionado del grupo 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de 1,6-hexanodiol (Irganox® 259), tetrakis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol y N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamida (Irganox® 1098), en particular N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamida.

Usos

La presente invención se refiere sin embargo también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención en forma de masas moldeables para la fabricación de productos estables frente a termomoldeo de corta duración, preferentemente grupos de construcción y componentes eléctricos y electrónicos, en particular preferentemente productos optoelectrónicos.

Procedimiento

Las masas moldeables que van a usarse para la preparación de acuerdo con la invención para el moldeo por inyección o para la extrusión se obtienen mezclándose los componentes individuales de las composiciones de acuerdo con la invención, descargándose para dar un cordón, enfriándose hasta obtener la capacidad de granulación y granulándose. Preferentemente se realiza el mezclado a temperaturas en el intervalo de 260 a 295 °C en la masa fundida. En particular preferentemente se usa para ello una prensa extrusora de doble husillo.

En una forma de realización preferente se seca el granulado que contiene la composición de acuerdo con la invención, a 80 °C en un secador de aire seco o en un armario de secado a vacío durante una duración de aproximadamente 2-6 h, antes de que se someta al moldeo por inyección o a un procedimiento de extrusión con el fin de la fabricación de productos.

La presente invención se refiere sin embargo también a un procedimiento para la fabricación de productos, preferentemente de productos estables frente a termomoldeo de corta duración, para la industria eléctrica o electrónica, de manera especialmente preferente grupos de construcción y componentes electrónicos o eléctricos, obteniéndose el material de matriz como masa moldeable que contiene las composiciones de acuerdo con la invención por medio de moldeo por inyección o extrusión, preferentemente por medio de moldeo por inyección.

La presente invención se refiere sin embargo también a un procedimiento para la mejora de la estabilidad frente a termomoldeo de corta duración de productos a base de poliamida, caracterizado por que se procesan composiciones de acuerdo con la invención en forma de masas moldeables por medio de moldeo por inyección o extrusión.

Los procedimientos del moldeo por inyección así como de la extrusión de masas moldeables termoplásticas los conoce el experto.

Los procedimientos de acuerdo con la invención para la fabricación de productos mediante extrusión o moldeo por inyección trabajan a temperaturas de fusión en el intervalo de 260 a 330 °C, preferentemente de 265 a 300 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 275 a 295 °C así como eventualmente de manera adicional a presiones de cómo máximo 2500 bar, preferentemente a presiones de como máximo 2000 bar, de manera especialmente preferente a presiones de como máximo 1500 bar y de manera muy especialmente preferente a presiones de cómo máximo 750 bar.

En la coextrusión secuencial se descargan dos materiales distintos en orden alterno uno detrás de otro. De esta manera se produce una preforma con composición de materiales distinta por secciones en la dirección de extrusión. Pueden dotarse determinadas secciones de artículo mediante correspondiente selección de material con propiedades específicamente necesarias, por ejemplo para artículos con extremos blandos y parte central dura o zonas de fuelle blandas integradas (Thielen, Hartwig, Gust, “Blasformen de Kunststoffhohlkörpern”, Carl Hanser Verlag, München 2006, página 127-129).

El procedimiento del moldeo por inyección se caracteriza por que la sustancia bruta, preferentemente en forma de granulado, se funde (se plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección bajo presión en una cavidad templada. Tras el enfriamiento (solidificación) de la masa se desmolda la pieza moldeada por inyección.

Se diferencia

1. Plastificación / fusión

2. Fase de introducción por inyección (proceso de carga)

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

4. Desmoldeo.

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 la herramienta, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramientas móvil. (articulación de palancas articuladas 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, introducir por inyección y comprimir posteriormente (debido a la contracción) el polvo o bien el granulado. El problema del reflujo de la masa fundida dentro del husillo (flujo de fuga) se soluciona mediante válvulas de retención.

En la herramienta de moldeo por inyección se disuelve entonces la masa fundida que fluye, se enfría y por consiguiente se acaba el producto que va a fabricarse. Para ello se requieren siempre dos mitades de herramienta. En el moldeo por inyección se diferencian los siguientes complejos de funcionamiento:

- sistema de mazarota
- insertos morfógenos
- desaireación
- alojamiento de máquinas y absorción de fuerzas
- sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- calentamiento

A diferencia del moldeo por inyección se usa durante la extrusión un cordón de plástico moldeado sinfín, en este caso una poliamida, en la 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 de prensa extrusora de un solo husillo convencional, prensa extrusora de un solo husillo eficaz para el transporte, prensa extrusora de doble husillo de contrarrotación y prensa extrusora de doble husillo corrotante.

Las instalaciones de extrusión están constituidas por prensa extrusora, molde, equipo de seguimiento, moldeo por soplado y extrusión. Las instalaciones de extrusión para la fabricación de perfiles están constituidas por: prensa extrusora, molde de perfil, calibración, sección de enfriamiento, descarga por oruga y rodillos, dispositivo de separación y canal basculante de colada.

La presente invención se refiere como consecuencia también a productos, en particular productos estables frente a termomoldeo de corta duración, que pueden obtenerse mediante extrusión, preferentemente extrusión de perfiles o moldeo por inyección de las masas moldeables que pueden obtenerse a partir de las composiciones de acuerdo con la invención.

La presente invención se refiere sin embargo también a un procedimiento para la fabricación de productos estables frente a termomoldeo de corta duración, caracterizado por que se procesan composiciones que contienen PA66 en combinación con al menos una poliamida termoplástica del grupo poliamida 46 o de las copoliamidas parcialmente aromáticas con ácido tereftálico y un punto de fusión en el intervalo de 270 °C a 330 °C para dar masas moldeables y, finalmente, se someten a un moldeo por inyección o a una extrusión.

La presente invención se refiere sin embargo también a un procedimiento para la fabricación de productos estables frente a termomoldeo de corta duración, caracterizado por que se procesan PA66 en combinación con composiciones que contienen poliamida 46 como masas moldeables en un moldeo por inyección o por medio de extrusión.

La presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para la fabricación de productos estables frente a termomoldeo de corta duración, caracterizado por que se procesan composiciones que contienen

a) del 15 al 90 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 60 % en peso de poliamida 66,

b) del 3 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 20 % en peso de poliamida 46,

c) del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 10 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 35 % en peso de fibras de vidrio, y

d) del 0,01 al 3 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,8 % en peso al menos de un estabilizador térmico,

en las que la suma de todos los porcentajes en peso resulta siempre 100, para dar masas moldeables y estas se someten a un moldeo por inyección o a una extrusión.

La presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para la fabricación de productos estables frente a termomoldeo de corta duración, caracterizado por que se procesan composiciones que contienen

a) del 15 al 91,99 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 60 % en peso de poliamida 66,

b) del 3 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 20 % en peso de poliamida 46,

c) del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 10 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 35 % en peso de fibras de vidrio, y

d) del 0,01 al 3 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,8 % en peso de al menos un estabilizador térmico,

en las que la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes resulta siempre 100, para dar masas moldeables y estas se someten a un moldeo por inyección o a una extrusión.

Los productos que pueden obtenerse mediante los procedimientos mencionados muestran sorprendentemente una excelente estabilidad frente al termomoldeo de corta duración, en particular en procesos de soldadura así como propiedades optimizadas en las propiedades mecánicas. Las masas moldeables que van a prepararse a partir de las composiciones de acuerdo con la invención para el moldeo por inyección y la extrusión se caracterizan además por una buena procesabilidad en comparación con el estado de la técnica.

La presente invención se refiere sin embargo también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para el aumento de la estabilidad frente al termomoldeo de corta duración de productos, preferentemente de productos de la industria eléctrica o electrónica, en particular de productos optoelectrónicos.

Los productos fabricados de manera de acuerdo con la invención son adecuados por tanto de manera excelente para productos eléctricos o electrónicos, en particular piezas de construcción electrónicas que se aplican sobre placas de circuitos impresos, tal como por ejemplo carcasas de núcleos de bobina, transistores, interruptores y conectadores, sin embargo también para productos optoelectrónicos, en particular LED o OLED. Un diodo luminoso (también diodo luminiscente, en inglés *light-emitting diode*, en alemán *lichtemittierende Diode*, LED) es un elemento de construcción semiconductor electrónico. Si a través de los diodos fluye corriente en sentido directo, entonces éste irradia luz, radiación infrarroja (como diodo de luz infrarroja) o también radiación ultravioleta con una longitud de onda dependiente del material semiconductor y de la impurificación. Un diodo luminoso orgánico (en inglés *organic*

light emitting diode, OLED) es un elemento de construcción luminoso de película delgada compuesto de materiales semiconductores orgánicos, que se diferencia de los diodos luminosos inorgánicos (LED) porque la densidad de corriente y la densidad luminosa son más bajas y no se requieren materiales monocristalinos. En comparación con diodos luminosos (inorgánicos) convencionales pueden fabricarse diodos luminosos orgánicos por tanto de manera más económica, sin embargo su vida útil es actualmente más baja que los diodos luminosos convencionales.

Ejemplos

Para la preparación de las composiciones descritas de acuerdo con la invención se mezclaron los componentes individuales en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK 26 Mega Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania) a temperaturas entre 275 y 295 °C en la masa fundida, se descargaron como cordón, se enfriaron hasta obtener la capacidad de granulación y se granularon. Antes de otras etapas se secó el granulado a 80 °C en un armario de desecación a vacío durante aproximadamente 2-6 h.

Las placas y probetas para los estudios expuestos en la tabla 1 se moldearon por inyección en una máquina de moldeo por inyección habitual en el comercio a una temperatura de masa de 280-290 °C y una temperatura del molde de 80-120 °C.

Resistencia a la flexión, módulo de flexión y temperatura de inflamación de filamento incandescente

La prueba de la resistencia a la flexión (unidad MPa) y del módulo de flexión (unidad MPa) se realizó en analogía a la norma ISO178. La determinación de la temperatura de inflamación de filamento incandescente (GWIT) se realizó en analogía a IEC60695-2-13, indicaciones en grado Celsius.

Estabilidad frente al termomoldeo

La prueba de la estabilidad al termomoldeo (HDT) (unidad °C) se realizó en analogía a la norma ISO75 con una tensión de flexión de 1,8 N/mm^2 (procedimiento A).

Estabilidad frente al termomoldeo de corta duración

La prueba para la determinación de la estabilidad frente al termomoldeo de corta duración o estabilidad en baño de soldadura simula las condiciones de la soldadura por ola tal como sigue:
De una placa fabricada a partir de masas moldeables a base de composiciones de acuerdo con la invención se cortaron probetas de dimensión 20 • 13 • 1,5 mm (largo • ancho • alto). Éstas se hicieron pasar sobre una placa de vidrio durante 15 min en un horno de aire caliente habitual en el comercio calentado con la temperatura indicada en la **tabla 1**. Tras dejar enfriar hasta la temperatura ambiente se evaluó la conservación de la forma por la probeta en el sentido de la conservación de las relaciones dimensionales originales y la medida de la adhesión a la placa de vidrio.

Los resultados y las conclusiones del ensayo se reproducen en la **tabla 1**. En la misma:

"+" significa una muestra sin variación de forma, es decir, en particular sin redondeamiento de los cantos del a probeta y de las esquinas de la probeta y un desprendimiento de la probeta de la placa de vidrio al inclinar la placa de vidrio 90° de la horizontal a la vertical, es decir sin adhesión de la probeta.
"o" significa una muestra con una ligera variación de forma, lo que se manifiesta en cantos y esquinas ligeramente redondeados, es decir, con radios de canto de como máximo 0,8 mm, pero sin que pueda constatarse todavía adhesión de la probeta al inclinar la placa de vidrio 90° de la horizontal a la vertical.
"-" significa una geometría superficial muy deformada de la probeta, en particular un redondeamiento completo d ellos cantos y las esquinas del probeta, es decir, con radios de canto superiores a 0,8 mm, y/o una adhesión del a probeta a la placa de vidrio tras inclinar la placa de vidrio 90° de la horizontal a la vertical.

Materias primas

Componente a): PA66 (Durethan® A30 000000, Lanxess Deutschland GmbH, Köln, Alemania)

Componente b): PA46 (Stanyl® TE300 de DSM Engineering Plastics, Sittard, Países Bajos)

Componente c): fibra de vidrio acabada con compuestos que contienen silano con un diámetro de 10 µm (CS 7967, producto comercial de Lanxess N.V., Antwerpen, Bélgica)

Componente d): Irganox® 1098 de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania

Componente f): combinación de agentes ignífugos que está constituida por el 75 % de Exolit® OP1230 de Clariant International Ltd., Muttenz, Suiza, el 20 % de Melapur® 200/70 de BASF SE Ludwqigshafen, Alemania y el 5 % de Firebrake 500 (empresa RioTinto Minerals, Greenwood Village, EE.UU.)

Componente h): otros aditivos usuales para su uso en poliamidas, en particular óxido de titanio, pero también agentes de desmoldeo, en particular tetraestearato de etilenbisamida, agentes de nucleación, en particular a base de talco. El tipo y la cantidad de los aditivos resumidos como componente h) coinciden con el tipo y la cantidad para ejemplos y ejemplos de comparación.

La **tabla 1** muestra que con sistemas de agentes ignífugos térmicamente sensibles como componente f) sólo en el caso de las combinaciones de poliamida de acuerdo con la invención se proporciona tanto una buena procesabilidad como también una elevada estabilidad frente al termomoldeo de corta duración a temperaturas por encima del punto de fusión de componente a). Esto es una condición previa importante para aplicaciones que pueden estar expuestas a temperaturas de baño de soldadura de hasta 285 °C durante poco tiempo, tal como por ejemplo piezas de construcción electrónicas. Puede detectarse también la elevada inflamabilidad del filamento incandescente y una mecánica más ventajosa con el uso de las composiciones de acuerdo con la invención en productos que van a fabricarse a partir de las mismas.

Tabla 1: Combinaciones de poliamida con agentes ignífugos térmicamente sensibles

	Comp. 1	Comp. 2	Ejm. 1	Ejm. 2
Componente a)	50,7	10,7	40,7	35,7
Componente b)		40	10	15
Componente c)	30	30	30	30
Componente d)	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente f)	18,5	18,5	18,5	18,5
Componente h)	0,3	0,3	0,3	0,3
GWIT a 1,5 mm [°C]	725	*	750	775
Módulo de flexión [MPa]	10353	*	10535	10641
Resistencia a la flexión [MPa]	225	*	229	233
HDT A [°C]	242	*	244	245
Estabilidad frente al termomoldeo de corta duración 265 °C	+	*	+	+
Estabilidad frente al termomoldeo de corta duración 275 °C	o	*	+	+
Estabilidad frente al termomoldeo de corta duración 285 °C	-	*	o	o
Estabilidad frente al termomoldeo de corta duración 295 °C	-	*	o	o
Procesabilidad a 290 °C	+	-	+	+

* Debido a la difícil procesabilidad no puede fabricarse ninguna probeta; las indicaciones de cantidad con respecto a los componentes individuales están en % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen

a) del 15 al 90 % en peso de poliamida 66,
b) del 3 al 30 % en peso de poliamida 46,
c) del 5 al 70 % en peso de fibras de vidrio y
d) del 0,01 al 3 % en peso al menos de un estabilizador térmico,

en donde la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes resulta siempre 100.

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** contienen del 20 al 70 % en peso de a), del 5 al 25 % en peso de b), del 10 al 45 % en peso de c) y del 0,05 al 1,5 % en peso de d), en donde la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes resulta siempre 100.

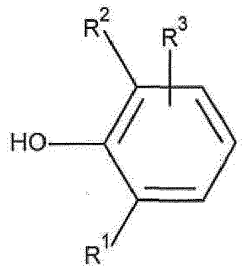
3. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes a), b), c) y d) también e) del 0,01 al 5 % en peso de dipentaeritritol y/o tripentaeritritol, reduciéndose los demás componentes en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso resulte siempre 100.

4. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes a), b), c), d) y e) o en lugar de e) también f) del 1 al 55 % en peso al menos de un agente ignífugo, reduciéndose los demás componentes en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso resulte siempre 100.

5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes a) a f) o en lugar de los componentes e) y/o f) también g) del 0,01 al 10 % en peso al menos de un aditivo con dos grupos epoxi por molécula, reduciéndose los demás componentes en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso resulte siempre 100.

6. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes a) a g) o en lugar de los componentes e) y/o f) y/o g) también h) del 0,01 al 20 % en peso al menos de un aditivo distinto de los componentes c) a g), reduciéndose los demás componentes en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso resulte siempre 100.

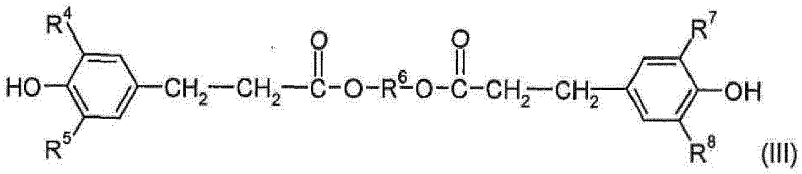
7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** estos estabilizadores térmicos se seleccionan del grupo que contiene fenoles estéricamente impedidos, tratándose de compuestos con estructura fenólica, que presentan en el anillo fenólico al menos un grupo estéricamente exigente, siendo los grupos estéricamente exigentes grupos terc-butilo, grupos isopropilo y grupos arilo sustituidos con grupos estéricamente exigentes, preferentemente estabilizadores térmicos que contienen al menos una estructura de fórmula (II),



(II)

en la que R^1 y R^2 representan un grupo alquilo, representan un grupo alquilo sustituido o representan un grupo triazol sustituido, en donde los restos R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y R^3 representa un grupo alquilo, representa un grupo alquilo sustituido, representa un grupo alcoxi o representa un grupo amino sustituido.

8. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizadas por que** como estabilizadores térmicos se usan fenoles estéricamente impedidos derivados de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, preferentemente de ácidos bencenopropiónicos sustituidos, de manera especialmente preferente de compuestos de fórmula (III)



(III)

en la que R^4, R^5, R^7 y R^8 independientemente entre sí representan grupos alquilo C_1-C_8, que por su parte pueden estar sustituidos (al menos uno de ellos es un grupo estéricamente exigente) y R^6 significa un resto alifático divalente con 1 a 10 átomos de C, que puede presentar en la cadena principal también enlaces C-O.

9. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizadas por que** los estabilizadores térmicos se seleccionan del grupo de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de 1,6-hexanodiol, tetrakis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de diestearilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo-[2.2.2]oct-4-il-metilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriazilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terc-butilfenol), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencildimetilamina.

10. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizadas por que** los estabilizadores térmicos se seleccionan del grupo de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de 1,6-hexanodiol, tetrakis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol y N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamida.

11. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizadas por que** como aditivo se usa el pigmento dióxido de titanio.

12. Productos que pueden obtenerse mediante extrusión o moldeo por inyección de masas moldeables que contienen las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Productos de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizados por que** se trata de productos estables frente al termomoldeo de corta duración para las industrias eléctrica o electrónica.

14. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, para la fabricación de productos para las industrias eléctrica o electrónica.

15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** la utilización de las composiciones sirve para aumentar la estabilidad frente al termomoldeo de corta duración de los productos.

16. Procedimiento para la fabricación de productos estables frente al termomoldeo de corta duración, **caracterizado por que** se procesan composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para dar masas moldeables y estas se someten a un moldeo por inyección o a una extrusión.