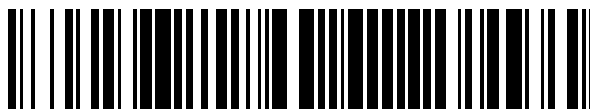


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 917**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2016** **E 16181963 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020** **EP 3133104**

54 Título: **Composiciones de poliamida**

30 Prioridad:

21.08.2015 EP 15181927

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

12.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ENDTNER, JOCHEN;
MORICK, JOACHIM y
BIENMÜLLER, 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 2 792 917 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 nitrato de boro e hidróxido de magnesio así como el uso de estas composiciones para la producción de productos con elevados requerimientos de protección frente a la llama, elevada conductividad térmica y contracción isotrópica con al mismo tiempo propiedades mecánicas suficientes.
- 10 En el proceso de moldeo por inyección de masas moldeables termoplásticas reforzadas con fibras de vidrio se producen dependiendo de la pieza de construcción distintas formas de flujo acopladas y simultáneamente una junta a otra. Durante por ejemplo flujos de alargamiento, las fibras de vidrio cortas se orientan más bien de manera radial alrededor del punto de inyección, los flujos de cizallamiento que se producen a través del corte transversal de flujo provocan una rotación de las fibras. Dependiendo del plástico usado, de la geometría de la pieza de construcción
- 15 existente y de las condiciones de proceso, resulta una distribución de tres capas de las fibras de vidrio cortas usadas como carga. En el borde de la pieza de construcción se encuentran éstas más bien en dirección de la inyección, mientras que en el centro impera más bien una orientación transversal.
- 20 Los espesores de capa que resultan de esto dependen a este respecto mucho de las propiedades reológicas de la masa fundida. Dependiendo de la geometría de flujo y del grado de la viscosidad estructural se ajustan en la pieza de construcción distintas distribuciones de espesor de capa. La propiedad de cargas tal como fibras de vidrio, de mostrar propiedades físicas distintas según distintas direcciones, se designa anisotropía.
- 25 En particular, las propiedades mecánicas se ven influidas en medida considerable por la distribución de fibras anisotrópica. Según en cada caso el contenido de fibras puede diferenciarse dependiendo de la dirección tanto la rigidez como también la tensión que puede soportarse hasta un factor 2; véase:
http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~de_DE/portal/show/content/technical_resources/ultrasim/ultrasim_work_areas_anisotropie
- 30 La anisotropía ha de tenerse en cuenta por tanto especialmente en plásticos reforzados con fibras de vidrio. Los refuerzos incrustados en el plástico en forma de microfibras y microcuerpos de vidrio, plástico entre otros, proporcionan a la pieza de construcción cargada mecánicamente una rigidez mejor, resistencia mecánica más alta y estabilidad frente a la conformación en caliente. La matriz de plástico distribuye a este respecto la carga que actúa sobre la pieza de construcción en las sustancias de refuerzo y acopla los componentes de material individuales para
- 35 dar un sistema de material que se complementa.

Estado de la técnica

- 40 Por el documento EP 0 605 861 A2 se conocen masas moldeables de poliamida libres de halógeno, retardantes a la llama, reforzadas con fibra de vidrio, que contienen entre otras cosas hidróxido de magnesio como componente ignífugo. Es desventajoso en las composiciones del documento EP 0 605 861 A2 el hecho de que si bien es posible una clasificación V0 como clasificación del retardo a la llama, sin embargo debido al uso de las fibras de vidrio no puede conseguirse ninguna contracción isotrópica y además es posible también solo una conductividad térmica
- 45 insuficiente inferior a $1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$.
- El documento WO 2014/202649 A1 describe nitrato de boro como carga conductora y masas moldeables de poliamida 6 o poliamida 66 que contiene al menos una carga de refuerzo con alta conductividad térmica y altos valores característicos mecánicos.
- 50 El documento EP 0 614 933 A2 se refiere a masas moldeables de poliamida termoplásticas protegida frente a la llama, libre de halógeno que contienen
- A) del 40 al 98 % en peso de una poliamida termoplástica
 B) del 0,5 al 30 % en peso de cianurato de melamina
 55 C) del 0,5 al 50 % en peso de hidróxido de magnesio
 D) del 1 al 50 % en peso de una carga en forma de fibras o en forma de partículas o sus mezclas, que se diferencia de B) y C),
 E) del 0 al 30 % en peso de aditivos o coadyuvantes de procesamiento habituales.
- 60 El documento EP 0 355 165 A1 describe masas moldeables de poliamida que pueden procesarse de manera termoplástica reforzadas con fibras, ajustadas de manera inhibidora de la llama mediante hidróxido de magnesio, a un procedimiento para su preparación y a su uso.
- 65 El documento EP 2 816 083 A1 se refiere a una pieza de construcción fabricada a partir de un material compuesto de polímero-nitrato de boro, comprendiendo el compuesto de polímero-nitrato de boro al menos un material polimérico, al menos una carga conductora del calor y al menos una carga de refuerzo, y comprendiendo la al menos

una carga conductora del calor aglomerados de nitruro de boro, al propio material compuesto de polímero-nitruro de boro, así como al uso de piezas de construcción que van fabricarse a partir de esto para la conducción térmica para el calentamiento de componentes o grupos de construcción.

- 5 Partiendo de este estado de la técnica, el objetivo de la presente invención consistía en facilitar masas moldeables a base de poliamida, protegidas frente a la llama, libres de halógeno y productos que van a fabricarse a partir de las mismas con una conductividad térmica superior a 1,0 W/(m·K) (medida de manera perpendicular a la dirección de flujo; en inglés "through-plane") y una contracción en la mayor parte isotrópica, que consiguieran al menos una clasificación V0, presentaran una GWFI de al menos 850 °C también con 0,75 mm de espesor de pared y obtuvieran a este respecto propiedades mecánicas en cuanto a la resistencia a la flexión y sobre todo al alargamiento de fibra de borde, tal como se requieren para aplicaciones en productos o bien componentes para piezas de construcción que conducen corriente y tensión, entendiéndose por contracción en gran parte isotrópica o contracción con baja deformación de acuerdo con la invención una contracción con la que el cociente de la contracción por procesamiento paralelo a la dirección de inyección y la contracción por procesamiento perpendicular a la dirección de inyección se encuentra por encima de 0,8, preferentemente por encima de 0,9.

Debido al uso en piezas que conducen la tensión no puede ir acompañada la conductividad térmica elevada a este respecto con una conductividad eléctrica elevada, de modo que una resistencia de superficie específica de 1E11 Ohm, medida de acuerdo con IEC60093, no debe quedar por debajo a ser posible.

Debido a las posibilidades de uso potenciales en aplicaciones LED se considera como ventajoso y se tiene como objetivo además una reflexión de al menos el 80 %. Como valor para la reflexión se mide a este respecto el valor de brillo con 500 nm de acuerdo con la norma DIN 5033-4. En el contexto de la presente invención se determinó éste en un aparato medidor de color de la empresa Minolta (CM2600D) con el uso de luz D65.

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

- a) poliamida 6 o poliamida 66,
b) hidróxido de magnesio con un contenido de Si < 15000 ppm y
c) nitruro de boro,
en las que por 100 partes en peso del componente a) se usan de 100 a 280 partes en peso de componente b) y de 10 a 150 partes en peso de componente c).

Para la aclaración se menciona que por el contexto de la invención están comprendidos todos los parámetros y definiciones expuestos a continuación, mencionados en general o en intervalos de preferencia en combinaciones discrecionales.

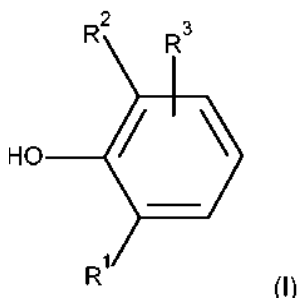
Formas de realización preferentes de la invención

- Preferentemente se refiere la presente invención a composiciones que contienen componente b) adicionalmente en una pureza de al menos el 96 % en peso.

De manera especialmente preferente se refiere la presente invención a composiciones, en las que el componente b) presenta adicionalmente un contenido de Fe < 1500 ppm.

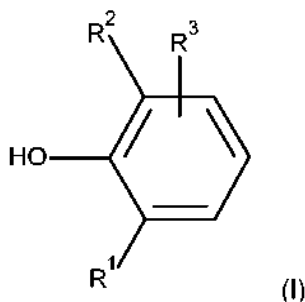
Preferentemente se refiere la presente invención a composiciones que contienen adicionalmente a a), b) y c) aún **d) dióxido de titanio**.

- Preferentemente se refiere la presente invención a composiciones que contienen adicionalmente a los componentes a), b), c) y d) aún
e) **al menos un estabilizador térmico** del grupo de los fenoles estéricamente impedidos que contienen al menos una estructura de fórmula (I),



en la que R^1 y R^2 representan un grupo alquilo, representan un grupo alquilo sustituido o representan 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 sustituido, representa un grupo alcoxi o representa un grupo amino sustituido.

- 5 En una forma de realización alternativa se refiere la presente invención a composiciones que contienen adicionalmente a los componentes a), b) y c), **por tanto sin d), e) al menos un estabilizador térmico** del grupo de los fenoles estéricamente impedidos que contienen al menos una estructura de fórmula (I),



en la que R^1 y R^2 representan un grupo alquilo, representan un grupo alquilo sustituido o representan 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 sustituido, representa un grupo alquilo sustituido, representa un grupo alcoxi o representa un grupo amino sustituido.

Preferentemente se usan por 100 partes en peso del componente a) de 120 a 250 partes en peso de componente b) y de 15 a 60 partes en peso de componente c). De manera muy especialmente preferente se usan por 100 partes en peso del componente a) de 150 a 210 partes en peso de componente b) y de 20 a 45 partes en peso de componente c).

En el caso del uso adicional del componente d) se usan por 100 partes en peso del componente a) de 1 a 150 partes en peso, preferentemente de 10 a 100 partes en peso y de manera especialmente preferente de 30 a 70 partes en peso de **dióxido de titanio**.

En el caso del uso adicional del componente c) se usan por 100 partes en peso del componente a) de 0,01 a 3 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 1 y de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,5 partes en peso de **estabilizador térmico**.

Las composiciones de acuerdo con la invención, que se designan en la técnica de plástico en resumen también como masas moldeables, se producen con el procesamiento de los componentes a) a c) así como eventualmente d) y e) preferentemente como granulado, en forma de cordón o como polvo. La preparación se realiza mediante mezclado de las composiciones de acuerdo con la invención en al menos una herramienta de mezclado, preferentemente una mezcladora, de manera especialmente preferente una prensa extrusora de doble husillo que giran en el mismo sentido. El proceso de mezclado de los componentes a) a c), así como dado el caso al menos otro componente d) y/ o e) para la preparación de composiciones de acuerdo con la invención en forma de polvos, granulados o en forma de cordón se designa en la técnica de plástico con frecuencia también como preparación de mezcla. Mediante esto se obtienen masas moldeables como productos intermedios, que se basan en las composiciones de acuerdo con la invención. Estas masas moldeables – designadas también como masas moldeables termoplásticas – o bien pueden estar constituidas exclusivamente por los componentes (a), b) y c), o sin embargo pueden contener adicionalmente a los componentes a), b) y c) aún otros componentes, preferentemente al menos uno de los componentes d) y/o e) y/o de los componentes f) a h) definidos a continuación. En el caso de las masas moldeables y productos que van a fabricarse a partir de las mismas se encuentra la proporción de las composiciones de acuerdo con la invención en éstos preferentemente en el intervalo del 40 al 100 % en peso, tratándose en el caso de las partes constituyentes restantes de aditivos, que el experto en la materia selecciona correspondientemente al uso posterior de los productos, preferentemente de al menos uno de los componentes d) a h). Si las masas moldeables contienen adicionalmente a los componentes a), b), c) aún otros componentes, en particular al menos uno de los componentes d) mencionados a continuación, y/o e) y/o f) y/o g) y/o h), entonces se reduce la proporción al menos de uno de los componentes a), b), c) en tanto que la suma de todos los porcentajes en peso en la masa moldeable resulte 100.

En una forma de realización preferente contienen las composiciones así como las masas moldeables y productos que van a producirse a partir de las mismas adicionalmente a los componentes a) a e) o en lugar de los componentes d) y/o e) aún f) al menos una **carga** del grupo de esferas de vidrio, vidrio molido, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, caolín calcinado, creta, mica, flogopita, sulfato de bario, feldespato y montmorillonita. Preferentemente se usan por 100 partes en peso del componente a) de 5 a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente de 10 a 60 partes en peso, de manera muy

especialmente preferente de 20 a 40 partes en peso de componente f).

En una forma de realización preferente contienen las composiciones así como las masas moldeables y productos que van a producirse a partir de las mismas adicionalmente a los componentes a) a f) o en lugar de los componentes d) y/o e) y/o f) aún g) al menos un **agente de desmoldeo**. Preferentemente se usan por 100 partes en peso del componente a) de 0,05 a 5 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,2 a 2 partes en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,5 a 1,6 partes en peso de componente g).

En una forma de realización preferente contienen las composiciones así como las masas moldeables y productos que van a producirse a partir de las mismas adicionalmente a los componentes a) a) o en lugar de los componentes d) y/o e) y/o f) y/o g) aún h) al menos un **aditivo**. Preferentemente se usan por 100 partes en peso del componente a) de 0,01 a 10 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,05 a 5 partes en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,1 a 2 partes en peso de componente h).

Componente a)

Como componente a) contienen las composiciones 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.

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 solamente un número, tal como en el caso de PA6, entonces esto significa que se ha partido de un ácido α,ω -aminocarboxílico o de la lactama derivada del mismo, en el caso de la PA 6 por tanto la ω -caprolactama; por lo demás se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, página 272 y siguientes, VDI-Verlag, 1976. Preferentemente se usa como componente a) poliamida 6 o poliamida 66 con un índice de viscosidad en el intervalo de 80 a 180 ml/g, determinándose éste 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.

De manera especialmente preferente se usa como componente a) poliamida 6 con un índice de viscosidad en el intervalo de 85 a 160 ml/g, de manera muy especialmente preferente con un índice de viscosidad en el intervalo de 90 a 140 ml/g.

De manera especialmente preferente se usa como componente a) poliamida 66 con un índice de viscosidad en el intervalo de 100 a 170 ml/g, de manera muy especialmente preferente con un índice de viscosidad en el intervalo de 110 a 160 ml/g.

A partir de las mediciones de viscosidad en solución se determina el valor K, un parámetro molecular con el que pueden caracterizarse las propiedades de flujo de plásticos. De manera simplificada se aplica: $[\eta] = 2,303 \times (75 k^2 + k)$ con valor $K = 1000 k$ y $[\eta]$ = viscosidad de Staudinger. El índice de viscosidad J en cm³/g puede determinarse a partir de esto sin cálculo complicado según la norma DIN 53726.

$$J = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c}$$

Véase: <http://www.mhaeberl.de/KUT/3Kunststoffschmelze.htm>. Para la práctica existen tablas de cálculo de valor K en índice de viscosidad J.

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.

Las PA6 y PA66 que van a usarse de acuerdo con la invención como componente a) pueden prepararse según distintos procedimientos y en una forma de realización en combinación con coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores o también asociados de aleación poliméricos, preferentemente elastómeros, para dar materiales pueden dotarse de combinaciones de propiedades ajustadas de manera especial. Son adecuadas también combinaciones con proporciones de otros polímeros, preferentemente de polietileno, polipropileno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), pudiéndose usar eventualmente uno o varios compatibilizadores. Las propiedades de PA6 y PA66 que van a usarse como componente a) 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 muy grande de productos con las más diversas propiedades.

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.

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.

En el caso de las poliamidas PA 6 y PA 66 que van a usarse 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, las poliamidas amorfas poseen 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 poliamida 6 que va a usarse como componente a) puede obtenerse a partir de ϵ -caprolactama. La poliamida 66 que va a usarse preferentemente como componente a) puede obtenerse a partir de hexametildiamina y ácido adípico.

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 a 6 grupos metileno.

De acuerdo con la invención se prefiere muy especialmente a este respecto PA6 en comparación con PA66.

Poliamida 6 puede obtenerse por ejemplo como Durethan® B26 por Lanxess Deutschland GmbH, Köln, y poliamida 66 como Ultramid® A27E por BASF SE, Ludwigshafen.

Componente b)

El hidróxido de magnesio [n.º CAS 1309-42-8] puede estar impurificado debido a su origen y modo de preparación. Las impurificaciones típicas son por ejemplo especies que contienen silicio, hierro, calcio y/o aluminio, que pueden estar depositados por ejemplo en forma de óxidos en los cristales de hidróxido de magnesio. La pureza del hidróxido de magnesio resulta de una proporción a ser posible pequeña de especies distintas de hidróxido de magnesio. El hidróxido de magnesio que va a usarse como componente b) tiene una proporción de silicio, que va a determinarse mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en sustancia recocida de acuerdo con la norma ISO 12677, < 15000 ppm, preferentemente < 5000 ppm y de manera especialmente preferente < 500 ppm.

preferentemente tiene el hidróxido de magnesio que va a usarse de acuerdo con la invención una pureza, es decir una proporción de $Mg(OH)_2$, de al menos el 96 % en peso, preferentemente al menos al 98 % en peso.

Finalmente tiene el hidróxido de magnesio que va a usarse de acuerdo con la invención en una forma de realización preferente adicionalmente al contenido de silicio y/o adicionalmente al grado de pureza, un contenido de hierro (Fe), que va a determinarse mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en sustancia recocida de acuerdo con la norma ISO 12677, < 1500 ppm, preferentemente < 1000 ppm, de manera especialmente preferente < 300 ppm.

En particular, el hidróxido de magnesio es no mineral, o sea de origen sintético. Como procedimientos para la preparación del componente b) de origen sintético se tienen en consideración preferentemente la pirohidrólisis de soluciones acuosas de cloruro de magnesio o la precipitación de soluciones de sal de magnesio con dolomita calcinada y apagada o lechada de cal.

El hidróxido de magnesio que va a usarse como componente b) puede estar no acabado o sin embargo puede estar dotado de un acabado. Un acabado es un líquido de impregnación, que se aplica mediante pulverización o inmersión antes del procesamiento posterior de un componente, en este caso el hidróxido de magnesio, para mejorar el perfil de propiedades o el procesamiento de un componente. Preferentemente se dota el componente b) de acabados a base de estearatos o aminosiloxanos, de manera especialmente preferente de aminosiloxanos.

El hidróxido de magnesio que va a usarse preferentemente como componente b) tiene un tamaño de partícula promedio d50 en el intervalo de 0,5 μm a 6 μm , prefiriéndose un d50 en el intervalo de 0,7 μm a 3,8 μm y prefiriéndose especialmente un d50 en el intervalo de 1,0 μm a 2,6 μm . Los procedimientos de medición adecuados para la determinación del d50 es por ejemplo la difracción láser por ejemplo medida con un Malvern Mastersizer 2000. Los tamaños de partícula deseados pueden conseguirse por ejemplo mediante la molienda de hidróxido de magnesio. Con respecto a los tamaños de partícula promedio en esta solicitud, 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 mediano). De acuerdo con la invención se determina el valor d50 del componente b) mediante difracción láser (dispersión de luz) de acuerdo con la norma ISO 13320 tras la dispersión en agua de acuerdo con la norma ISO 14887. Se describen agentes dispersantes alternativos en White Paper "Dispersing Powders in Liquid for Particle Size Analysis" de Horiba Instruments Inc, Albany, Nueva York, 2013, tabla 2.

Los tipos de hidróxido de magnesio adecuados de acuerdo con la invención son por ejemplo Magnifin® H5IV de Martinswerk GmbH, Bergheim, Deutschland o Hidromag® Q2015 TC de la empresa Penoles, Ciudad de México, México.

5

Componente c)

Los nitruros de boro que van a usarse como componente c) [n.º CAS 10043-11-5] tienen con respecto a las partículas primarias preferentemente un tamaño de partícula promedio (d_{50}) en el intervalo de 0,5 μm a 100 μm , prefiriéndose un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 2 μm a 50 μm y prefiriéndose especialmente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 5 μm a 20 μm . Los tamaños de partícula promedio del componente c) se determinan en el contexto de la presente invención por medio de difracción láser en dispersión de acuerdo con la norma ISO 13320.

10

15 El nitruro de boro se usa preferentemente de manera directa en forma de plaquitas (en inglés "Platelets") o en forma de aglomerados, prefiriéndose especialmente el uso de plaquitas.

Como el componente b) puede usarse también el componente c) tanto no acabado como también modificado en superficie. Las calidades de nitruro de boro adecuadas son por ejemplo nitruro de boro BT BN006-HM y/o nitruro de boro BT BN012-TCP de la empresa RD Consulting, Oberscheinfeld, Alemania.

20

Componente d)

El **dióxido de titanio** que va a usarse como componente d) (n.º CAS 13463-67-7) tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 90 nm bis 2000 nm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 200 nm a 800 nm, determinado por medio de difracción láser en dispersión de acuerdo con la norma ISO 13320.

25

Para el dióxido de titanio que va a usarse como componente d) 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 que tienen preferentemente estructura de anatas y / o de rutilo, de manera especialmente preferente estructura de 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 preferentemente con Al, Sb, Nb o Zn. 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.

30

35

40

45

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 / u 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.

50

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.

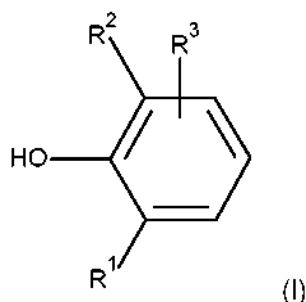
Los productos que pueden obtenerse comercialmente son por ejemplo Kronos® 2230, Kronos® 2233 y Kronos® 2225 de la empresa Kronos, Dallas, EE.UU. El dióxido de titanio puede usarse directamente como polvo o en forma de mezclas básicas, prefiriéndose en el caso de mezclas básicas la mezcla básica a base de poliamida. Como alternativa pueden usarse también mezclas básicas de dióxido de titanio a base de policarbonato, polibutilentereftalato, 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.

55

60

Componente e)

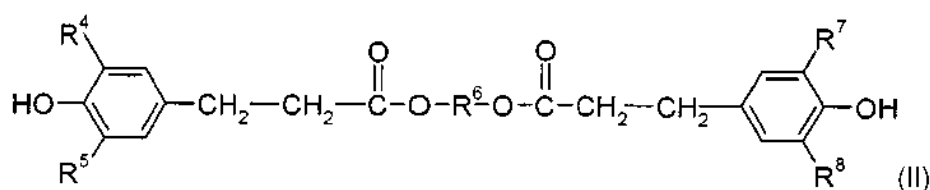
En una forma de realización, las composiciones de acuerdo con la invención contienen al menos un **estabilizador térmico** del grupo de los fenoles estéricamente impedidos que contienen al menos una estructura de fórmula (I),



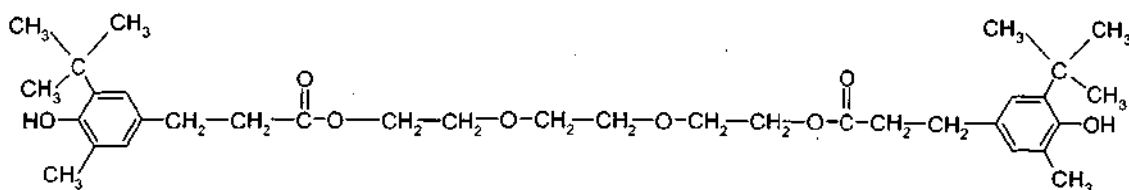
en la que R^1 y R^2 representan un grupo alquilo, representan un grupo alquilo sustituido o representan un grupo triazol sustituido, en la que los restos R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y R^3 representa un grupo alquilo

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.

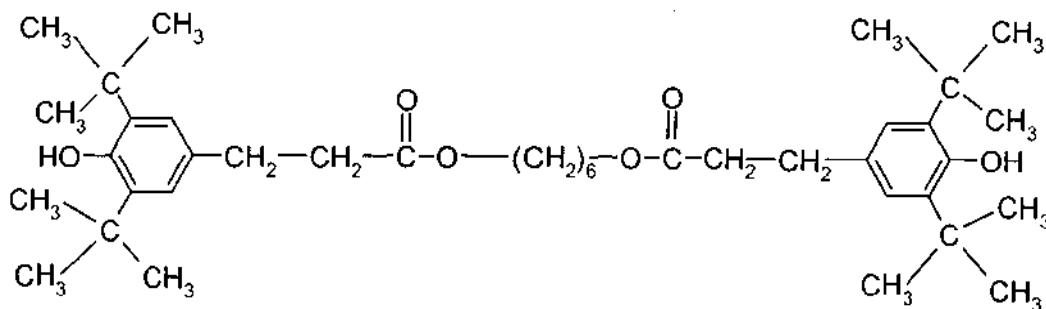
Los estabilizadores térmicos muy especialmente preferentes de fórmula (I) se describen como antioxidantes por ejemplo en el documento DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617), cuyo contenido se abarca de manera conjunta completamente por la presente solicitud. Otro grupo de fenoles estéricamente impedidos preferentes se derivan de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, en particular de ácidos bencenopropiónicos sustituidos. Los compuestos



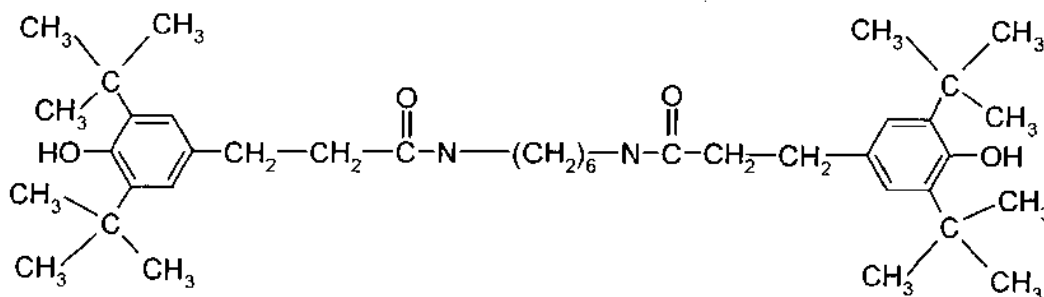
en la que R^4 , R^5 , R^7 y R^8 independientemente entre sí representan grupos alquilo C_1 - C_8 , que por su parte pueden estar sustituidos, de los que al menos uno de los mismos es un grupo estéricamente exigente y R^6 significa un resto alifático divalente con 1 a 10 átomos de C, que puede presentar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



(III) (Irganox[®] 245 de la empresa BASF SE)



(IV) (Irganox[®] 259 de la empresa BASF SE)



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

5

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]*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, 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo-[2.2.2]oct-4-il-metil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinaamato, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil-3,5-distearil-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

15

Los estabilizadores térmicos en particular 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 (Irganox® 259), tetrakis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol así como N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinaamida (Irganox® 1098) y el Irganox® 245 descrito anteriormente de la empresa BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

20

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

Componente f)

25

En una forma de realización, las composiciones de acuerdo con la invención contienen al menos una carga del grupo de esferas de vidrio, vidrio molido, ácido silícico amorfo, silicato de calcio [n.º CAS 1344-95-2], metasilicato de calcio [n.º CAS 10101-39-0], carbonato de magnesio [n.º CAS 546-93-0], caolín [n.º CAS 1332-58-7], caolín calcinado [n.º CAS 92704-41-1], creta [n.º CAS 1317-65-3], mica [n.º CAS 1318-94-1], flogopita [n.º CAS 12251-00-2], sulfato de bario [n.º CAS 7727-43-7], feldespato [n.º CAS 68476-25-5] y montmorillonita [n.º CAS 67479-91-8].

30

La carga que va a usarse como componente f) se usa preferentemente modificada en superficie, más preferentemente con un agente adhesivo o sistema de agente adhesivo, en particular preferentemente a base de silano. Para ello se usan compuestos de silano en general en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, con preferencia del 0,25 al 1,5 % en peso y en particular del 0,5 al 1 % en peso referido al material de relleno mineral para el revestimiento de superficie. Sin embargo, el pretratamiento no es estrictamente necesario.

35

Las cargas que van a usarse como componente f), de manera condicionada por el procesamiento, preferentemente ya en la preparación de mezclas, para dar la masa moldeable o bien en el procesamiento posterior para dar el cuerpo moldeado/producto en la masa moldeable o bien en el cuerpo moldeado/producto, pueden presentar un valor d50 más pequeño, que los materiales de relleno usados originalmente.

40

En una forma de realización alternativa pueden usarse - siempre que la necesidad lo requiera y con consideración de inconvenientes mediante anisotropía en la contracción - también cargas en forma de fibras o en forma de agujas. Se prefieren fibras de carbono, en particular fibras de carbono a base de poliacrilonitrilo [n.º CAS 308063-67-4], wollastonita [n.º CAS 13983-17-0] o fibras de vidrio [n.º CAS 65997-17-3].

45

Por materiales de relleno minerales aciculares se entienden de acuerdo con la invención un material de relleno mineral con un marcado carácter acicular. En particular se mencionan wollastonitas en forma de aguja. Preferentemente, la carga 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 las cargas minerales en forma de aguja se encuentra preferentemente en < 20 µm, de manera especialmente preferente en < 15 µm, en particular preferentemente en < 10 µm determinado con un CILAS GRANULOMETER.

50

En el caso de un uso de fibras de vidrio se usan preferentemente fibras de vidrio de vidrio E. Las cargas en forma de fibras o en forma de agujas están dotadas, en una forma de realización preferente para la mejor compatibilidad con

55

el componente a), de modificaciones de superficie adecuadas, en particular modificaciones de superficie que contienen compuestos de silano.

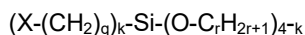
En particular preferentemente se usan en forma de realización alternativa como cargas en forma de fibras de vidrio con superficie de sección transversal circular y un diámetro de filamento en el intervalo de 6 a 18 µm, preferentemente de 9 a 15 µm, o fibras de vidrio con configuración plana y superficie de sección transversal no circular, cuyo eje de corte transversal principal posee un ancho en el intervalo de 6 a 40 µm y su eje de corte transversal secundario un ancho en el intervalo de 3 a 20 µm, consultándose para la evaluación de la correspondencia de un producto de fibra de vidrio a este intervalo de dimensión las indicaciones encontradas en las hojas de datos técnicos de los fabricantes de fibras de vidrio. A modo de ejemplo y en particular preferentemente puede usarse la fibra de vidrio CS7928 de Lanxess Deutschland GmbH (sección transversal circular, 11 µm de diámetro promedio). 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.

En el caso de las fibras de vidrio se diferencian de acuerdo con "<http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund>" 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 y fibras sinfín con una longitud $L > 50$ mm. Las fibras cortas se usan en la técnica de moldeo por inyección y pueden procesarse directamente en una prensa extrusora. Las fibras largas pueden procesarse igualmente aún en prensas extrusoras. Se usan en gran extensión en la inyección de fibras. Las fibras largas se mezclan con frecuencia con duroplásticos como carga. Las fibras sinfín se usan como roving o tejido en plásticos reforzados con fibras. Los productos con fibras sinfín consiguen los máximos valores de rigidez y resistencia. En el vidrio molido se encuentra la longitud de fibra en el intervalo de 70 a 200 µm.

De acuerdo con la invención, pueden usarse fibras de vidrio cortas, fibras de vidrio largas o fibras de vidrio sinfín. Preferentemente se usan fibras de vidrio largas o fibras de vidrio sinfín, de manera especialmente preferente fibras de vidrio largas. Las fibras de vidrio pueden usarse sin embargo también como fibras de vidrio molidas.

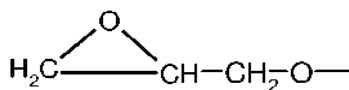
Las fibras de vidrio se dotan preferentemente de un sistema de acabado adecuado o bien un adhesivo o bien sistema de adhesivo, de manera especialmente preferente a base de silano.

Los adhesivos a base de silano muy especialmente preferentes son compuestos de silano de fórmula general (VI)



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.

Agentes adherentes preferidos en particular son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes, que como sustituyente X contienen un grupo glicídico.

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

Las fibras de vidrio pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento/preparación de mezcla 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 empleadas originalmente. Las fibras de vidrio pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa moldeable (preparación de mezcla) o bien el cuerpo moldeado (moldeo por inyección o extrusión), en la masa moldeable o bien en el cuerpo moldeado distribuciones de longitudes más cortas que las usadas originariamente.

Componente g)

Los **agentes de desmoldeo** que van a usarse como componente g) son preferentemente ácidos grasos de cadena larga, en particular ácido esteárico o ácido behénico, sus sales, en particular estearato de Ca o Zn, así como sus derivados de éster o derivados de amida, en particular etilen-bis-estearilamida, ceras montana así como ceras de polietileno o bien de polipropileno de bajo peso molecular. Las ceras 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.

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

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 Oleo-chemicals).

Componente h)

Los **aditivos** habituales del componente h) son componentes distintos de los componentes b), c), d) e), f) y g), preferentemente estabilizadores, estabilizadores de UV, estabilizadores de rayos gamma, absorbedores láser, agentes antiestáticos, coadyuvantes de flujo, modificadores de elastómeros, emulsionantes, agentes de nucleación, captadores de ácido, plastificantes, lubricantes, colorantes, aditivos de marcación por láser, pigmentos así como agentes ignífugos. Los aditivos pueden usarse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.

Como **estabilizadores** se usan fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas, en particular difenilaminas, resorcinolos sustituidos, salicilatos, citratos, benzotriazoles y benzofenonas, así como representantes sustituidos de forma distinta de estos grupos o sus mezclas.

En una forma de realización se usan como estabilizadores haluros de cobre, en particular yoduro de cobre(I). Preferentemente se realiza el uso al menos de un haluro de cobre en combinación con al menos un haluro de metal alcalino, preferentemente un cloruro, bromuro o yoduro del sodio o potasio, en particular con yoduro de potasio. Como alternativa o adicionalmente puede usarse también hipofosfito de sodio NaH_2PO_2 .

Como estabilizadores puede usarse también al menos un alcohol polihidroxilado, preferentemente seleccionado del grupo de dipentaeritritol [n.º CAS 126-58-9] y tripentaeritritol [n.º CAS 78-24-0], prefiriéndose especialmente dipentaeritritol. Estos alcoholes polihidroxilados pueden usarse también en combinación con los estabilizadores descritos anteriormente.

Como **pigmentos o bien colorantes** se usan preferentemente sulfuro de cinc, azul ultramarino, negro de humo, ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, nigrosina y antraquinonas.

Como **agentes de nucleación** se usan preferentemente talco, fenilfosfinato de sodio o de calcio, prefiriéndose especialmente talco. Talco es un silicato de magnesio hidratado que se encuentra en forma pulverizada, con la composición química $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, [n.º CAS 14807-96-6].

Como **captadores de ácido** se usan preferentemente hidrotalcita, creta, boehmita o estannatos de cinc.

Como **ablandadores** se usan preferentemente ftalatos de dioctilo, éster dibencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos o N-(n-butil)bencensulfonamida.

Como aditivo que va a usarse como **modificador elastomérico** se usa preferentemente uno o varios polímeros de injerto H de H.1 del 5 % al 95 % en peso, preferentemente del 30 % al 90 % en peso, al menos de un monómero de vinilo en H.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 $< 10^\circ\text{C}$, preferentemente $< 0^\circ\text{C}$, de manera especialmente preferente $< -20^\circ\text{C}$.

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

Los monómeros H.1 son preferentemente mezclas de

H.1.1 del 50 % al 99 % en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos sustituidos en el núcleo, en particular estireno, α -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

H.1.2 del 1 % al 50 % en peso de cianuros de vinilo, en particular nitrilos insaturados tal como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico, en particular metacrilato de metilo, 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.

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

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

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

Las bases de injerto H.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 (por ejemplo de acuerdo con H.1.1 y H.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente H.2 se encuentre por debajo de <10 °C, preferentemente <0 °C, de manera especialmente preferente <-10 °C. Se prefiere especialmente como base de injerto H.2. caucho de polibutadieno puro.

Los polímeros de injerto H 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, vol. 19 (1980), pág. 280 y siguientes.

La proporción en gel de la base de injerto H.2 asciende a al menos un 30 % en peso, preferentemente 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. Pertenecen 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 copolímeros de injerto H 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 H 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 H.2, que son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, eventualmente con hasta el 40 % en peso, con respecto a H.2 de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres alquílicos C₁-C₈, preferentemente éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres haloalquílicos, preferentemente éster halo-alquílico C₁-C₈, 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 polioles saturados con de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, en particular dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, en particular cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, en particular 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, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulados asciende preferentemente a del 0,02 % al 5 %, en particular del 0,05 % al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto H.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 H.2.

5 "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 H.2, son por ejemplo acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil(C₁-C₆)-éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base de injerto H.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

10 Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con H.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 3631 539 (= US 4 812 515).

15 En el caso de **absorbedores láser** se trata de acuerdo con Kunststoffe 8, 2008, 119-121 de absorbedor de luz láser, preferentemente para el rotulado de productos de plástico. Los absorbedores láser preferentes se seleccionan del grupo trióxido de antimonio, óxido de estaño, ortofosfato de estaño, titanato de bario, 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
20 muy especialmente trióxido de antimonio.

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
25 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.

30 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 μ m. 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 CO₂.

35 Otros **agentes ignífugos** preferentes distintos del componente b) son agentes ignífugos minerales, agentes ignífugos que contienen nitrógeno o agentes ignífugos que contienen fósforo.

Los agentes ignífugos que contienen nitrógeno preferentes son los productos de reacción de triclorotriazina, piperazina y morfina de acuerdo con n.º CAS 1078142-02-5, en particular MCA PPM Triazin HF de la empresa
40 MCA Technologies GmbH, Biel-Benken, Suiza, cianurato de melamina 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.

45 Además pueden usarse también sales de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos y aditivos de protección contra la llama minerales tales como hidróxido de aluminio, carbonatos de Ca-Mg hidratados (por ejemplo 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, prefiriéndose especialmente compuestos libres de cinc por los motivos mencionados
50 anteriormente, en particular óxido de molibdeno, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de calcio, nitrato de titanio, nitrato de magnesio, 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
55 necesario - compuestos que contienen cinc. A esto pertenecen preferentemente óxido de cinc, borato de cinc, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, sulfuro de cinc y nitrato de cinc, o sus mezclas.

En una forma de realización alternativa pueden usarse como componente h) sin embargo también - siempre que sea necesario con consideración de los inconvenientes por la pérdida de la libertad de halógeno - agentes ignífugos que
60 contienen halógeno. Los agentes ignífugos que contienen halógeno preferentes son compuestos de halógeno orgánicos habituales en el comercio, de manera especialmente preferente etilen-1,2-bistetra bromoftalimida, decabromodifeniletano, oligómero de tetrabromobisfenol-A-epoxi, oligocarbonato de tetrabromobisfenol-A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol-A, poli(acrilato de pentabromobencilo), poliestireno bromado o polifeniléteres bromados, que pueden usarse solos o en combinación con sinergistas, en particular trióxido de antimonio o
65 pentóxido de antimonio.

Los agentes ignífugos que contienen fósforo preferentes son fosfinatos de metal orgánicos tal como por ejemplo tris(dietilfosfinato) de aluminio, fosfonato de aluminio, fósforo rojo, hipofosfitos metálicos inorgánicos, en particular hipofosfito de aluminio, fosfonatos metálicos, en particular fosfonato de calcio, 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 pirofosfato de melamina y, siempre que sea necesario, polifosfato de melamina, además 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, poliimidas, polisulfonas, poliétersulfonas o poliétercetonas así como agentes anti-goteo, en particular polímeros de tetrafluoroetileno.

Los agentes ignífugos que van a usarse como componente h) pueden añadirse en forma pura, así como a través de mezclas básicas o materiales compactados.

Las composiciones de acuerdo con la invención o bien las masas moldeables y productos que van a producirse a partir de éstas se caracterizan por una resistencia a la inflamación muy buena según UL94 y la prueba de alambre incandescente (GWFI) con al mismo tiempo alta conductividad térmica, contracción con baja deformación y mecánica suficiente.

Por una resistencia a la inflamación muy buena en el sentido de la presente invención se entiende una clasificación UL94 de V-0 con un espesor de pared inferior o igual a 1,5 mm y un valor GWFI igual o superior a 850 °C con un espesor de pared inferior o igual 1,5 mm. Por una alta conductividad térmica se entiende acuerdo con la invención una conductividad térmica superior a 1,0 W/(m•K) con medición perpendicular a la dirección de flujo de la probeta (en inglés: "trough plane") y una conductividad térmica superior o igual a 2,0 W/(m•K) con medición en dirección de flujo de la probeta (en inglés: "in-plane").

La conductividad térmica se mide a este respecto según el procedimiento de pulso térmico (en inglés: procedimiento "Laserflash") de acuerdo con EN821-2 usando un aparato Netzsch LFA447 Nanoflash®.

Tras el moldeo (por inyección) se reduce el tamaño de los productos a base de plástico durante el enfriamiento debido a la modificación del volumen con la cristalización y la dilatación térmica en un porcentaje determinado de su volumen, tiene lugar la denominada contracción. De acuerdo con "http://de.wikipedia.org/wiki/Schwindung#Schwindung_bei_Gie.C3.9Fharzen" es la contracción la modificación de volumen de un material o pieza de trabajo, sin que se separe material o se ejerza presión. En el caso de plásticos se produce la contracción mediante una cristalización creciente, que provoca un aumento local de la densidad. La falta o bien la reducción del volumen con igual configuración se designa entonces como contracción. La contracción tiene lugar mediante secado, enfriamiento o mecanismos de modificación química o bien física en el material. Una baja contracción en el 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.

Preferentemente se caracterizan los productos de acuerdo con la invención por una contracción con baja deformación en todas las direcciones espaciales, o sea una contracción isotrópica. Por contracción isotrópica se entiende de acuerdo con la invención una contracción en el producto, en el que el cociente de la contracción por procesamiento paralela a la dirección de inyección y la contracción por procesamiento perpendicular a la dirección de inyección se encuentra por encima de 0,8 preferentemente por encima de 0,9.

La determinación de la contracción por procesamiento, en cada caso paralela y perpendicular a la dirección de inyección, se determina de acuerdo con la invención según la norma ISO 294-4 en probetas de dimensión 60 mm • 60 mm • 2 mm a una temperatura de medición de 260 °C y una temperatura de molde de 80 °C a 600 bar de presión posterior.

Por mecánica suficiente se entiende de acuerdo con la invención preferentemente una resistencia a la flexión de ≥ 100 MPa, preferentemente ≥ 120 MPa, y un alargamiento de fibra de borde $\geq 1,0$ %, preferentemente $\geq 1,2$ %.

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. El módulo de flexión se calcula en una muestra plana entonces tal como sigue:

$$E = I_v^3 (X_H - X_L) / 4 D_L b a^3$$

teniendo los parámetros individuales los siguientes significados:

- E = módulo de flexión en kN/mm²;
- I_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.

A partir de las fuerzas y flexiones determinadas se calculan los valores característicos para la tensión por flexión y el alargamiento de fibra de borde. (Bodo Carlowitz: Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen, 6ª edición, GieselVerlag für Publizität, 1992, p. 16-17).

Para el diseño seguro de piezas moldeadas y productos de plásticos, que están sujetos a una carga a largo plazo, se requieren parámetros de material con carga en reposo, que permiten afirmaciones estables con respecto a esto. Estudios a largo plazo pueden realizarse con solicitud por tracción, presión y flexión, teniendo que considerarse la variación del tiempo y temperatura de solicitud. Además, los medios circundantes pueden ejercer una influencia decisiva sobre las propiedades.

La determinación del comportamiento plástico en el caso de carga de flexión en tres puntos se realiza según la norma DIN EN ISO 899-2. Pueden usarse probetas con las dimensiones longitud 80 mm, anchura 10 mm y espesor 4 mm de manera correspondiente a la norma DIN EN ISO 178.

A diferencia del ensayo de flexión de corto tiempo se consulta para el cálculo del alargamiento de fibra de borde $\epsilon_f(t)$ la modificación temporal de la flexión completa $f_b(t)$ en el estado de flexión por fluencia con carga de tres puntos de acuerdo con la norma DIN EN ISO 899-2/A1: 2012-03 (véase: <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Zeitstandbiegeversuch>).

El valor GWFI se determina mediante pruebas de alambre incandescente en productos finales y materiales de acuerdo con IEC 60695-2-12. El desarrollo del ensayo en la prueba de GWFI es tal como sigue: Las muestras se someten en etapas de 50 °C desde 500 hasta 900 °C y a 960 °C durante 30 s al alambre incandescente. La muestra se clasifica a una temperatura como resistente a la inflamación cuando el tiempo de combustión posterior tras la retirada del alambre incandescente es inferior a 30 s.

Las instrucciones **UL94 "Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Applications"** (Ensayos para determinar la capacidad de inflamación de plásticos para piezas en aparatos y aplicaciones) de Underwriters Laboratories (UL) describe un procedimiento para la evaluación y clasificación de la capacidad de inflamación de plásticos. Éstas se aceptaron con igual contenido en las normas IEC/DIN EN 60695-11-10 y -20. Para la clasificación se preparan probetas de las dimensiones 125 • 13 • S mm³. El espesor S debe corresponder a este respecto al espesor de pared más pequeño en la aplicación prevista y debe ascender como máximo a 13 mm. Con frecuencia se comprobó en una o varias etapas de trama de 0,40 mm, 0,75 mm, 1,5 mm y 3,0 mm. Los ensayos se realizaron con llama abierta (mechero Bunsen). La fuente de inflamación presenta una potencia de 50 vatios (aprox. 20 mm de llama alta). Ésta actúa en la prueba HB durante 30 s o hasta que se consigue la marca de inicio y en la prueba V dos veces durante 10 s sobre la probeta y se elimina de nuevo a continuación. A este respecto se evalúan el tiempo de combustión y en las pruebas V también la caída de piezas ardientes con ayuda de un tapón de algodón, que se encuentra por debajo de la probeta. La clasificación se realiza para el espesor de la probeta sometida a prueba en las etapas HB (Horizontalbrennprüfung, prueba de combustión horizontal) así como V-0, V-1, V-2, (Vertikalbrennprüfung, prueba de combustión vertical). Éstas - ordenadas según el nivel de requerimiento - en particular representan:

- **HB**: combustión lenta de una muestra fijada horizontalmente (autoextinción o con espesor <3 mm; velocidad <75 mm/min (HB75); con espesor de 3 a 13 mm; velocidad <40 mm/min (HB40)).
- **V-2**: extinción de una muestra fijada verticalmente en el intervalo de 30 segundos. Escurrimiento incandescente de la masa fundida de plástico permisible.
- **V-1**: como V-2, sin embargo ningún escurrimiento incandescente de la masa fundida de plástico permisible. Incandescencia residual como máximo durante 60 segundos.
- **V-0**: como V-1, sin embargo extinción de la llama en el intervalo de 10 segundos. Incandescencia residual como máximo durante 30 segundos.

En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a composiciones que contienen poliamida 6, hidróxido de magnesio, nitrato de boro y etilen-bis-estearilamida.

- 5 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a composiciones que contienen poliamida 6, hidróxido de magnesio, nitrato de boro y 1,6-bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionilamino]-hexano.

En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a composiciones que contienen poliamida 6, hidróxido de magnesio, nitrato de boro y talco.

- 10 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a composiciones que contienen poliamida 6, hidróxido de magnesio, nitrato de boro, etilen-bis-estearilamida y talco.

- 15 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a composiciones que contienen poliamida 6, hidróxido de magnesio, nitrato de boro y etilen-bis-estearilamida y 1,6-bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionilamino]-hexano.

Procedimiento

- 20 Además es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de composiciones de acuerdo con la invención en forma de masas moldeables y productos que van a fabricarse a partir de las mismas, mezclándose los componentes a), b) y c) así como eventualmente aún al menos un representante de los componentes d), e), f), g) y h), en al menos una herramienta de mezclado, se descargan para dar una masa moldeable en forma de un cordón, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan y se someten como material de matriz a un moldeo por inyección, un proceso de moldeo por soplado o una extrusión.
- 25 Preferentemente se realiza el mezclado de manera que por 100 partes en peso del componente a) se usan de 100 a 280 partes en peso de componente b) y de 10 a 150 partes en peso de componente c).

- 30 Preferentemente se realiza el mezclado de los componentes a temperaturas en el intervalo de 220 a 400 °C mediante mezclado conjunto, entremezclado, amasado, extrusión o laminación. Las herramientas de mezclado preferentes pueden seleccionarse de mezcladoras, prensas extrusoras de doble husillo que marchan en el mismo sentido o amasadora Buss. Puede ser ventajoso mezclar previamente los componentes individuales. Como material compuesto se designan mezclas de sustancias base a las que se han añadido por mezclado cargas adicionales, sustancias de refuerzo u otros aditivos. A este respecto no tiene lugar una disolución de las sustancias base individuales entre sí. Mediante la preparación de mezcla se unen pos consiguiente al menos dos sustancias entre sí para dar una mezcla homogénea. El objetivo de la preparación de mezcla es modificar las propiedades de las sustancias base con respecto a un caso de aplicación. Como reto especial se aplica evitar con el tiempo una posible disgregación del material compuesto. El proceso para la preparación de un material compuesto se denomina preparación de mezcla.

- 40 Tras el mezclado se descargan las composiciones existentes como masas moldeables entonces preferentemente para dar un cordón, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan. En una forma de realización se seca el granulado, que contiene la composición de acuerdo con la invención, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 110 a 130 °C, de manera especialmente preferente aproximadamente 120 °C, en un armario de secado a vacío o en una secadora de aire seco, preferentemente durante una duración temporal en el intervalo de hasta 2 h, antes de que como material se matriz se someta a un moldeo por inyección, un proceso de moldeo por soplado o un procedimiento de extrusión para la fabricación de productos de acuerdo con la invención.

- 50 Por tanto, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de productos mezclándose composiciones de acuerdo con la invención, se descargan para dar una masa moldeable en forma de un cordón, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan y se someten como material de matriz a un moldeo por inyección, un proceso de moldeo por soplado o una extrusión, preferentemente un moldeo por inyección.

- 55 Puede ser ventajoso fabricar directamente los denominados productos semifabricados a partir de una mezcla física preparada a temperatura ambiente, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 40 °C, una denominada combinación seca, de componentes previamente mezclados y/o de componentes individuales. Los productos semifabricados en el sentido de la presente invención son objetos fabricados previamente y se producen en una primera etapa en el proceso de fabricación de un producto. Los productos semifabricados en el sentido de la presente invención no son artículos a granel, granulados o polvo, ya que no se trata, de manera distinta en el caso de los productos semifabricados de cuerpos sólidos determinados geoméricamente y con ello no se realiza aún ninguna "semi-finalización" del producto final. Véase: <http://de.wikipedia.org/wiki/Halbzeug>.

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

- 65 Los procedimientos de acuerdo con la invención para la fabricación de productos a base de poliamida mediante

extrusión o moldeo por inyección se realizan preferentemente a temperaturas de fusión en el intervalo de 240 °C a 330 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 260 °C a 310 °C, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 270 °C a 300 °C así como eventualmente de manera adicional a presiones de preferentemente 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.

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 de propiedades necesarias específicas, por ejemplo para artículos con extremos blandos y parte central dura o zonas de fuelle blandas integradas (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 127-129).

El procedimiento del moldeo por inyección se caracteriza por que una masa moldeable que contiene las composiciones de acuerdo con la invención, preferentemente en forma de granulado, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa para función inyectada bajo presión en una cavidad atemperada. Después del enfriamiento (solidificación) de la masa se desmoldea la pieza de fundición inyectada.

Se diferencian

1. Plastificación / fusión
2. Fase de inyección (proceso de llenado)
3. Fase de compresión (debido a la contracción térmica durante la cristalización)
4. Desmoldeo.

Véase para ello <http://de.wikipedia.org/wiki/Spritzgie%C3%9Fen>. Una máquina de fundición inyectada se compone de 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 calentable eléctricamente, el accionamiento del husillo (motor, mecanismo de transmisión) y la hidráulica para desplazar el 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 (corriente de fuga) se resuelve mediante bloqueo de reflujo.

En la herramienta de fundición inyectada se separa entonces la masa fundida entrante, se enfría y, por lo tanto, se fabrica el artículo que va a fabricarse. Para ello son necesarias siempre dos mitades de herramienta. En la fundición inyectada se diferencian los siguientes complejos funcionales:

- sistema de mazarota
- piezas insertadas de conformación
- ventilación
- alojamiento de máquinas y absorción de fuerzas
- sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- atemperado

A diferencia del moldeo por inyección se usa durante la extrusión un cordón de plástico moldeado sinfín de una masa moldeable de acuerdo con la invención en la prensa extrusora, siendo la extrusora una máquina para producir piezas moldeadas termoplásticas. Se remite en este caso a <http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusionsblasformen>. Se diferencia prensa extrusora de un solo husillo y prensa extrusora de doble husillo así como los respectivos subgrupos de prensas extrusoras de un solo husillo convencionales, extrusoras de un solo husillo de acción de transporte, prensas extrusoras de doble husillo de marcha opuesta y prensas extrusoras de doble husillo que giran en la misma dirección.

Las instalaciones de extrusión constan de extrusora, herramienta, equipo sucesor, moldes de soplado y extrusión. Las instalaciones de extrusión para la producción de perfiles se componen de: extrusoras, herramienta de perfilado, calibración, trayecto de enfriamiento, salida de oruga y de rodillo, dispositivo de separación y canal basculante.

El moldeo por soplado (véase: <http://de.wikipedia.org/wiki/Blasformen>) es un procedimiento para la fabricación de cuerpos huecos de plásticos termoplásticos y pertenece a los procedimientos especiales de moldeo por inyección. Para el moldeo por soplado se requiere una denominada preforma, que se prepara en una etapa de trabajo conectada previamente mediante moldeo por inyección convencional. En el procedimiento de moldeo por soplado verdadero se calienta esta preforma en la primera etapa de proceso. Según esto se usan sobre todo radiadores de infrarrojo, dado que éstos tienen, además de una buena capacidad de automatización, una alta capacidad de

potencia y llevan mucha energía térmica al producto semifabricado. Tras el calentamiento se conduce la preforma al molde, como alternativa se conducen los calentadores - dependiendo del tipo de construcción de la máquina - fuera del molde. Mediante el cierre del molde se produce en el cuello de botella el estiramiento longitudinal, de manera que se sujeta la preforma axialmente y se produce además una fijación de densidad media. A continuación se introduce un gas en la preforma, que se estira bajo la sollicitación por presión y a este respecto se forma el contorno del molde. Por aspectos económicos y ecológicos se usa como gas con frecuencia aire comprimido. Tras el soplado se enfría el cuerpo hueco generado en el molde, hasta que éste tenga estabilidad inherente suficiente y pueda expulsarse.

Los productos que van a fabricarse de acuerdo con la invención a partir de las masas moldeables pueden usarse preferentemente para aplicaciones, para las que es necesaria una alta protección frente a la llama con al mismo tiempo altos valores característicos mecánicos, preferentemente en la industria automóvil, eléctrica, electrónica, de telecomunicación, solar, de la tecnología de la información, industria informática, en el hogar, deporte, en la medicina o en la industria de entretenimiento, de manera especialmente preferente en componentes para piezas de trabajo que conducen corriente y tensión, en particular en electrodomésticos y aplicaciones LED.

Por tanto, la presente invención se refiere también al uso de masas moldeables termoplásticas que contienen las composiciones mencionadas anteriormente para la fabricación de productos con elevada protección frente a la llama con al mismo tiempo altos valores característicos mecánicos.

En una forma de realización, en el caso de los productos que van a fabricarse de acuerdo con la invención se trata de productos semifabricados en forma de materiales compuestos termoestabilizados a base de fibras sinfín, también denominados como organochapas, sin embargo también de estructuras de materiales compuestos recubiertas por extrusión o inyectadas por encima. Las composiciones de acuerdo con la invención o bien el sistema de termoestabilizador de acuerdo con la invención pueden usarse o bien en la matriz termoplástica de la estructura de material compuesto o en la masa moldeable que va a inyectarse o en los dos componentes o bien pueden estar contenidos en esto. Los materiales compuestos termoestabilizados se conocen por ejemplo por el documento WO 2011 / 014754 A1, las estructuras de material compuesto inyectadas por encima se describen por ejemplo en el documento WO 2011 / 014751 A1.

La invención se refiere además al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la fabricación de productos de acuerdo con la invención en forma de fibras, láminas, cuerpos moldeados, estructuras de material compuesto así como estructuras de material compuesto sobrepulverizadas. Los productos en forma de fibras, láminas, cuerpos moldeados, estructuras de material compuesto o estructuras de material compuesto sobrepulverizadas se usan a su vez como productos semifabricados en artículos para la industria del automóvil, eléctrica, electrónica, de telecomunicación, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas, para la industria de entretenimiento o en aplicaciones LED.

La presente invención se refiere además al uso de composiciones de acuerdo con la invención como masas moldeables para la fabricación de productos en forma de fibras, láminas, cuerpos moldeados y como material de matriz para la fabricación de estructuras de material compuesto así como estructuras de material compuesto sobrepulverizadas. Preferentemente se usan éstas como productos semifabricados y éstos a su vez preferentemente para la fabricación de productos o bien componentes para piezas de construcción que conducen corriente y tensión, preferentemente en electrodomésticos y aplicaciones LED.

La presente invención se refiere, sin embargo, también a un procedimiento para el curado resistente a la llama de poliamidas que van a usarse como componente a) y productos que van a fabricarse a partir de las mismas en forma de fibras, láminas, cuerpos moldeados, estructuras de material compuesto así como estructuras de material compuesto sobrepulverizadas usándose un sistema de estabilizador de hidróxido de magnesio que va a usarse como componente b) con un contenido de Si < 15000 ppm y nitruro de boro que va a usarse como componente c), en el que por 100 partes en peso del componente a) se usan de 100 a 280 partes en peso de componente b) y de 10 a 150 partes en peso de componente c), preferentemente un sistema de estabilizador de hidróxido de magnesio con un contenido de Si < 15000 ppm, nitruro de boro y dióxido de titanio o un sistema de estabilizador de hidróxido de magnesio con un contenido de Si < 15000 ppm, nitruro de boro y al menos un estabilizador térmico del grupo de los fenoles estéricamente impedidos que contienen al menos una estructura de fórmula (I).

La presente solicitud se refiere, sin embargo, también a un procedimiento para el curado resistente a la llama de poliamidas que van a usarse como componente a) o bien productos que van a fabricarse a partir de las mismas en forma de láminas, fibras, cuerpos moldeados, estructuras de material compuesto así como estructuras de material compuesto sobrepulverizadas, usándose un sistema de estabilizador de hidróxido de magnesio que va a usarse como componente b) con un contenido de Si < 15000 ppm y nitruro de boro que va a usarse como componente c), en el que por 100 partes en peso del componente a) se usan de 100 a 280 partes en peso de componente b) y de 10 a 150 partes en peso de componente c), preferentemente un sistema de estabilizador de hidróxido de magnesio con un contenido de Si < 15000 ppm, nitruro de boro y dióxido de titanio o un sistema de estabilizador de hidróxido de magnesio con un contenido de Si < 15000 ppm, nitruro de boro y al menos un estabilizador térmico del grupo de los fenoles estéricamente impedidos que contienen al menos una estructura de fórmula (I).

Ejemplos:

- Los componentes mencionados en la tabla 1 se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 26 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 280 °C, se descargaron como hebra en un baño de agua, se enfriaron hasta que pudieron granularse y se granularon. El granulado se secó a 70 °C en la estufa de secado de vacío hasta peso constante.
- A continuación se procesó el granulado en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg A470 a temperaturas de masa entre 270 y 290 °C y temperaturas de molde en el intervalo de 80 a 100 °C para dar probetas del tamaño 125 mm • 13 mm • 1,5 mm para las pruebas según UL94, probetas del tamaño 60 mm • 45 mm • 2,0 mm para la fabricación de las probetas para la medición de la conductividad térmica y placas redondas con un diámetro de 80 mm y un espesor de 0,75 mm.
- La resistencia a la inflamación se determinó según el método UL94V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", pág. 14 a pág. 18 Northbrook 1998). Las probetas tenían la dimensión 125 mm • 13 mm • 1,5 mm.
- La estabilidad al filamento incandescente se determinó por medio de la prueba de filamento incandescente GWFI (Glow-Wire Flammability-Index) de acuerdo con IEC 60695-2-12.
- La conductividad térmica se midió a este respecto según el procedimiento de pulso térmico (en inglés: procedimiento "Laserflash") de acuerdo con EN821-2 usando un aparato Netzsch LFA447 Nanoflash®. La medición de la conductividad térmica perpendicular a la dirección de flujo de la probeta ("trough plane") se realizó a este respecto en probetas de la dimensión 12,5 mm • 12,5 mm • 2 mm, produciéndose el pulso de luz en el lado con la dimensión 12,5 mm • 12,5 mm. Las respectivas probetas se separaron por fresado de manera anticipada de un cuerpo de prueba del tamaño 60 mm • 45 mm • 2,0 mm.
- La medición de la conductividad térmica en dirección de flujo de la probeta ("in plane") se realizó en 6 probetas alineadas de manera compacta de la dimensión 12,5 mm • 2 mm • 2 mm, que en cada caso se separaron por fresado de un cuerpo de prueba del tamaño 60 mm • 45 mm • 2,0 mm entonces se giraron 90° alrededor del eje longitudinal y finalmente se colocaron juntas de nuevo de modo que el pulso de luz se produjo de nuevo en una superficie resultante de aprox. 12 mm • 12,5 mm.
- La determinación de la contracción por procesamiento, en cada caso paralela y perpendicular a la dirección de inyección, se determinó a este respecto según la norma ISO 294-4 en probetas de dimensión 60 mm • 60 mm • 2 mm a una temperatura de medición de 260 °C y una temperatura de molde de 80 °C a 600 bar de presión posterior.
- 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. En ambos casos se revistieron las probetas preparadas antes de la medición con ayuda de una pulverización de grafito, de manera delgada con grafito. La reflexión se midió con un espectrofotómetro (Konica Minolta CM-2600d) en placas redondas con 80 mm de diámetro y 0,75 mm de espesor, consultándose para los ejemplos el valor en 500 nm con inclusión de brillo.

Materiales usados:

- Componente a/1: Poliamida 6 (Durethan® B26, empresa Lanxess Deutschland GmbH, Köln, Alemania)
- Componente b/1: hidróxido de magnesio (Magnifin® 5HIV, Martinswerk GmbH, Bergheim, Alemania)
- Componente c/1: nitrato de boro (nitrato de boro BT BN006-HM, RD Consulting, Oberscheinfeld, Alemania)
- Componente g): etilen-bis-estearilamida [n.º CAS 110-30-5] como Loxiol® EBS de Emery Oleochemicals
- Otros aditivos habituales para el uso en poliamidas tal como g) agentes de nucleación (por ejemplo a base de talco) y/o e) estabilizadores térmicos tal como 1,6-bis[3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionilamino]-hexano [n.º CAS 23128-74-7] (Irganox® 1098, empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania).
- Las composiciones representadas en la tabla 1 se procesaron según el modo descrito anteriormente.

Tabla 1:

		Ej. 1
a/1)	[Partes en peso]	100
b/1)	[Partes en peso]	175
c/1)	[Partes en peso]	30,5
g)	[Partes en peso]	0,6
e) y/o h)	[Partes en peso]	0,6
UL94 (1,5 mm)	clase	V-0
GWFI (0,75 mm)	[°C]	960
Conductividad térmica ["trough plane"]	[W/mK]	> 1,5
Conductividad térmica ["in plane"]	[W/mK]	> 3,0
Resistencia a la flexión	[MPa]	>120
Alargamiento de fibra de borde	[%]	>1,2
Isotropía de la contracción [paralela/perpendicular]		> 0,9
Reflectividad en 500 nm	[%]	>80

La tabla 1 muestra para composiciones de acuerdo con la invención o bien productos que pueden obtenerse a partir de éstas (ejm.1) con alta conductividad térmica y resistencia a la inflamación muy buena según UL94 y IEC60695-2-12 (GWF) adicionalmente aún una contracción en gran parte isotrópica y una mecánica suficientemente buena en el ensayo de flexión.

5

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen

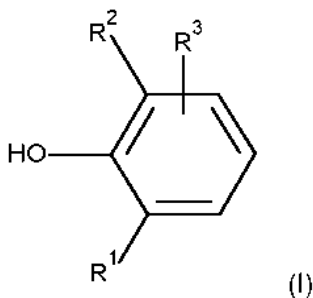
- 5 a) poliamida 6 o poliamida 66,
b) hidróxido de magnesio con un contenido de Si < 15000 ppm y
c) nitrato de boro, en donde por 100 partes en peso del componente a) se usan de 100 a 280 partes en peso de componente b) y de 10 a 150 partes en peso de componente c).

10 2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** contienen el componente b) en una pureza de al menos el 96 % en peso.

3. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** el componente b) presenta adicionalmente un contenido de Fe < 1500 ppm.

15 4. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente d) dióxido de titanio.

20 5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente e) al menos un estabilizador térmico del grupo de los fenoles estéricamente impedidos, que contienen al menos una estructura de fórmula (I),



25 en la que R¹ y R² representan un grupo alquilo, representan un grupo alquilo sustituido o representan un grupo triazol sustituido, en donde los restos R¹ y R² pueden ser iguales o distintos y R³ representa un grupo alquilo, representa un grupo alquilo sustituido, representa un grupo alcoxi o representa un grupo amino sustituido.

30 6. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes a) a e) o en lugar de los componentes d) y/o e) también f) al menos una carga del grupo de esferas de vidrio, vidrio molido, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, caolín calcinado, creta, mica, flogopita, sulfato de bario, feldespato y montmorillonita.

35 7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente a los componentes a) a f) o en lugar de los componentes d) y/o e) y/o f) también g) al menos un agente de desmoldeo.

40 8. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizadas por que** contienen como agentes de desmoldeo ácidos grasos de cadena larga, sus sales, así como sus derivados de éster o derivados de amida, ceras montana así como ceras de polietileno o bien de polipropileno de bajo peso molecular.

9. Masas moldeables y productos que contienen las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

45 10. Productos de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizados por que** se trata de fibras, láminas, cuerpos moldeados, estructuras de material compuesto así como estructuras de material compuesto sobrepulverizadas.

50 11. Productos de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizados por que** el cociente de la contracción por procesamiento de manera paralela a la dirección de inyección y la contracción por procesamiento de manera perpendicular a la dirección de inyección se encuentra por encima de 0,8.

12. Uso de los productos de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11 en artículos para la industria automovilística, eléctrica, electrónica, de telecomunicación, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas, para la industria de entretenimiento y para aplicaciones LED.

55 13. Procedimiento para la preparación de composiciones en forma de masas moldeables y productos que van a

fabricarse a partir de las mismas, **caracterizado por que** se mezclan los componentes de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en al menos una herramienta de mezclado, se descargan para dar una masa moldeable en forma de un cordón, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan y se someten como material de matriz a un moldeo por inyección, un proceso de moldeo por soplado o una extrusión.

- 5 14. Procedimiento para el curado resistente a la llama de poliamidas que van a usarse como componente a), preferentemente poliamida 6, y productos que van a fabricarse a partir de las mismas en forma de fibras, láminas, cuerpos moldeados, estructuras de material compuesto así como estructuras de material compuesto sobrepulverizadas, **caracterizado por que** se usa un sistema de estabilizador de hidróxido de magnesio que va a
- 10 usarse como componente b) con un contenido de Si < 15000 ppm y nitruro de boro que va a usarse como componente c), en el que por 100 partes en peso del componente a) se usan de 100 a 280 partes en peso de componente b) y de 10 a 150 partes en peso de componente c).