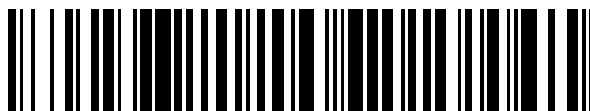


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 629**

51 Int. Cl.:

**C08K 13/02** (2006.01)

**C08K 5/5313** (2006.01)

**C08K 5/5317** (2006.01)

**C08K 5/05** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

**C08G 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2015** E 15195611 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020** EP 3034554

54 Título: **Composiciones de poliamida**

30 Prioridad:

**19.12.2014 EP 14199134**

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

**13.04.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ENDTNER, JOCHEN 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 2 818 629 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de poliamida

- 5 La presente invención se refiere a composiciones a base de poliamida 6 y/o poliamida 66 que contienen al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico y al menos dipentaeritrol o tripentaeritrol.

## Estado de la técnica

- 10 Las poliamidas debido a su buena estabilidad mecánica, su resistencia química y la buena procesabilidad precisamente también en el sector de los componentes eléctricos y electrónicos es un buen material termoplástico. No obstante, precisamente las aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico imponen con frecuencia altos requisitos en cuanto a la resistencia a la inflamabilidad, por lo que las poliamidas allí utilizadas con frecuencia deben equiparse con agentes ignífugos. A este respecto, los agentes ignífugos con contenido de halógeno en cuestión recientemente por  
15 razones técnicas pero también con reservas a la opinión pública se sustituyen cada vez más por alternativas sin halógenos, por ejemplo a base de compuestos de fósforo orgánicos como por ejemplo fosfinatos metálicos sustituidos orgánicamente (EP 0 792 912 A2). A este respecto los fosfinatos metálicos sustituidos orgánicamente con frecuencia se utilizan en combinación con otros agentes sinérgicos ignífugantes, por ejemplo a base de agentes ignífugos con contenido de nitrógeno, o con otros adyuvantes, como por ejemplo boratos metálicos, en particular boratos de zinc,  
20 (WO 2006/ 029711 A1).

- Sin embargo, con la miniturización progresiva de componentes electrónicos y el aumento de temperatura unido a la densidad de potencia elevada ganan cada vez más importancia las cuestiones de la estabilidad mecánica a largo plazo a temperaturas elevadas de uso continuo, sobre todo porque con frecuencia no pueden utilizarse  
25 termoestabilizadores habituales a base de sales de cobre (US-A 2705227) debido a interacciones de las sales con contactos metálicos en el sector eléctrico y electrónico.

- El documento US 2013-0217814 A1 enseña por tanto una composición de poliamida que contiene sustancias de refuerzo y al menos un retardante de llama sin halógenos con contenido de fósforo a base de fosfinatos de metal, así  
30 como una combinación de boehmita y al menos un alcohol polihídrico con más de dos grupos hidroxilo y un peso molecular (Mn) medio de alrededor de 2000 o menos para mejorar las propiedades mecánicas tras el almacenamiento a una temperatura determinada. La boehmita se utiliza en el documento US 2013-0217814 A1 como alternativa al polifosfato de melamina. No obstante, una desventaja principal de estas composiciones de acuerdo con el documento US 2013-0217814 A1 es el efecto negativo de la boehmita en las propiedades iniciales mecánicas. Ha de mencionarse  
35 además la utilización mencionada en los ejemplos de borato de zinc, que debido a su característica peligrosa para el agua hoy en día debe evitarse en la medida de lo posible.

- Además, como estado de la técnica en relación con la presente invención han de considerarse: el documento WO 2014/135256 A1, que divulga composiciones de poliamida retardante a la llama a base de una sal del ácido diaquilfosfónico y/o sal del ácido difosfónico, de una sal del ácido fosfónico y de un material de relleno y de refuerzo; el documento WO 2013/033287 A2, las composiciones termoplásticas de poliamida y un alcohol polihídrico; el documento WO2012/140100 A1, que reivindica el uso de un alcohol polihídrico con al menos tres grupos hidroxilo para la estabilidad térmica y fotoestabilidad de poliamidas;  
40 el documento EP 1624015 A1, que se refiere a masas de moldeo de polímero ignífugantes con agentes ignífugos con nanopartículas, con contenido de fósforo a base de al menos una sal del ácido fosfónico y/o una sal difosfónica; el documento DE 10 2004 019716 A1, que divulga composiciones de agentes ignífugantes que contienen al menos una sal de un ácido fosfónico, de un ácido difosfónico y/o sus polímeros y al menos un compuesto polihidroxilo; y J.B. Dahiya et. al., Polymer Degredation and Stability, Barking, GB, tomo 97, Nr.8,2012-05-18, páginas 1458 - 1465, "The combined effect of organic phosphinate/ammonium polyphosphate and pentaerythritol on thermal and fire  
50 properties of polyamide 6-clay nanocomposites".

- Por eso, el objetivo de la presente invención era facilitar composiciones de poliamida ignífugantes sin halógenos con elevada estabilidad térmica, en las que los sistemas para la estabilidad térmica tengan los menos efectos negativos posibles en las propiedades iniciales mecánicas, estén libres además de halógenos de cobre y a este respecto, a ser posible, tampoco requieren la utilización de boratos de zinc.  
55

- Sorprendentemente se ha averiguado que las composiciones y los productos que van a fabricarse a partir de estos a base de PA 6 o PA 66 que contienen al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico y al menos un alcohol polihídrico en combinación con fosfinatos de metal orgánicos, tanto a temperaturas por debajo del punto de fusión de la  
60 composición, como a temperaturas por encima del punto de fusión de la composición presentan una estabilidad térmica claramente mejorada, sin que a este respecto se influya negativamente en la resistencia a la inflamabilidad en el ensayo UL94 según el método UL94V o las propiedades iniciales mecánicas medidas en la tensión de rotura según la norma ISO527-1,-2 o la resistencia al choque medida según Charpy (ISO179-1eU).

- 65 Como medida para la estabilidad térmica por debajo del punto de fusión se aplica a este respecto la obtención porcentual de la tensión de rotura tras el envejecimiento en aire caliente durante 45 días (1080 horas) a 200 °C. En la

obtención al 100 % la tensión de rotura tras el almacenamiento sería idéntica entonces a la tensión de rotura al comienzo del almacenamiento.

5 La valoración de la estabilidad térmica por encima del punto de fusión se lleva a cabo con un procedimiento de ensayo basado en el ensayo MVR según la norma ISO1133-1 a una temperatura de 270 °C y un peso de apoyo de 5 kg. Como medida para la estabilidad térmica se aplica a este respecto el cociente del valor MVR después de 20 min de tiempo de permanencia y el valor MVR después de 5 min de tiempo de permanencia. Un cociente de 1 significa que la viscosidad de fusión después de 20 min con respecto al valor de 5 min es invariable. Cuanto mayor es el valor numérico, mayor es la disminución de la viscosidad de fusión y con ello la degradación térmica de la composición que va a examinarse.

### Objeto de la invención

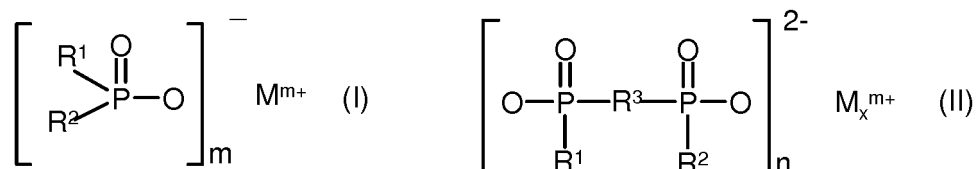
15 El objeto de la invención son por tanto composiciones y productos que van a fabricarse a partir de estas que contienen

A) poliamida 6 y/o poliamida 66,

B) al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico,

20 C) al menos un alcohol polihídrico con al menos 3 grupos alcohol y un peso molecular por encima de 200 g/mol,

D) una o varias sales orgánicas del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una o varias sales del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



25

en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o distintos y representan un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, y/o representan arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, R<sup>3</sup> representa alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquil-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arilo o C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquileo,

M representa aluminio, zinc o titanio,

m representa un número entero de 1 a 4;

n representa un número entero de 1 a 3,

x representa 1 y 2,

30 en donde n, x y m en la fórmula (II) simultáneamente solo pueden adoptar tales números enteros de tal modo que la sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) en su conjunto no está cargada,

y como componente C) se utilizan dipentaeritritol o tripentaeritritol, y por 100 partes en masa del componente A), de 1 a 40 partes en masa del componente B), de 0,1 a 15 partes en masa del componente C) y de 5 a 150 partes en masa del componente D).

35

Para aclarar, hay que señalar que el contexto de la presente invención abarca todas las definiciones y parámetros generales expuestos a continuación o mencionados en intervalos preferidos en cualquier combinación. Todas las normas en el marco de la presente memoria se aplican en la versión válida para la fecha de presentación de esta invención.

40

La preparación de las composiciones de acuerdo con la invención para un uso adicional se realiza por mezcla de los componentes a) a d) que van a utilizarse como eductos en al menos una herramienta de mezclado. Por ello como productos intermedios se obtienen masas de moldeo basadas en composiciones de acuerdo con la invención. Estas masas de moldeo pueden constar o exclusivamente de los componentes A) a D), o también contener adicionalmente a los componentes A) a D) aún otros componentes. En este caso, los componentes a) a d), en el marco de los intervalos de cantidades indicados, pueden variarse de manera que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100.

45

### Formas de realización preferidas de la invención

50

Preferiblemente la presente invención se refiere a composiciones en las que el porcentaje de masa del componente

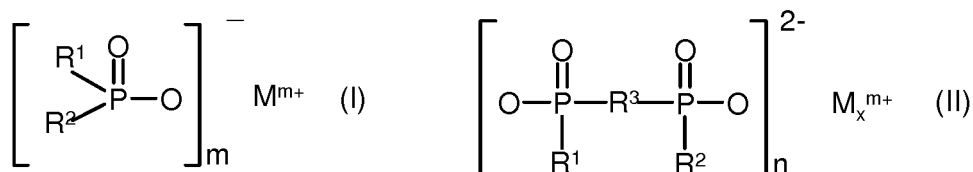
B) con respecto al porcentaje de masa de componente B) y componente D) es superior al 10 %, preferentemente superior al 15 %, de manera especialmente preferente superior al 20 %. El porcentaje en masa está definido de acuerdo con la norma DIN 1310. En una realización preferida la invención se refiere a composiciones y productos que van a fabricarse a partir de estas que contienen

5 A) 25 a 95 % en peso, preferentemente del 32 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente 35 a 85,5 % en peso, poliamida 6 y/o poliamida 66,

10 B) 1 a 15 % en peso, preferentemente del 3 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente 4 a 8 % en peso al menos de una sal de aluminio del ácido fosfónico

15 C) 0,1 a 5 % en peso, preferentemente 0,3 a 3 % en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 2 % en peso al menos de un alcohol polihídrico con al menos 3 grupos alcohol y un peso molecular por encima de 200 g/mol, utilizándose dipentaeritritol o tripentaeritritol,

D) 3,9 a 55 % en peso, preferentemente 6,7 a 55 % en peso, de manera especialmente preferente 10 a 55 % en peso de una o varias sales orgánicas del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una o varias sales del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



20

en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o distintos y representan un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, y/o representan arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, R<sup>3</sup> representa alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquil-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arilo o C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquileno,

M representa aluminio, zinc o titanio,

m representa un número entero de 1 a 4;

n representa un número entero de 1 a 3,

x representa 1 y 2,

25 en donde n, x y m en la fórmula (II) simultáneamente solo pueden adaptar tales números enteros de tal modo que la sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) en su conjunto no está cargada y con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso siempre arroja 100.

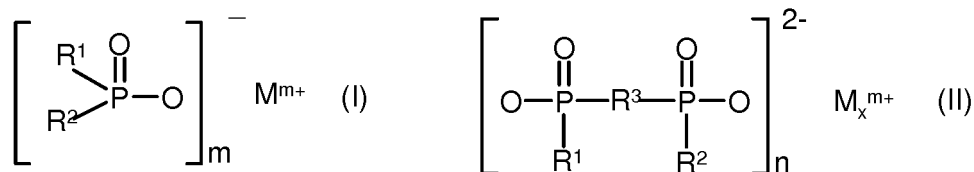
30 En una realización especialmente preferida la invención se refiere a composiciones y productos que van a fabricarse a partir de estas que contienen

A) 25 a 95 % en peso, preferentemente del 32 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente 35 a 85,5 % en peso, poliamida 6 y/o poliamida 66,

35 B) 1 a 15 % en peso, preferentemente del 3 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente 4 a 8 % en peso al menos de una sal de aluminio del ácido fosfónico

C) 0,1 a 5 % en peso, preferentemente 0,3 a 3 % en peso, de manera especialmente preferente 0,5 a 2 % en peso al menos de un alcohol polihídrico con al menos 3 grupos alcohol y un peso molecular por encima de 200 g/mol y por debajo de 600 g/mol, utilizándose dipentaeritritol o tripentaeritritol,

40 D) 3,9 a 55 % en peso, preferentemente 6,7 a 55 % en peso, de manera especialmente preferente 10 a 55 % en peso de una o varias sales orgánicas del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una o varias sales del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



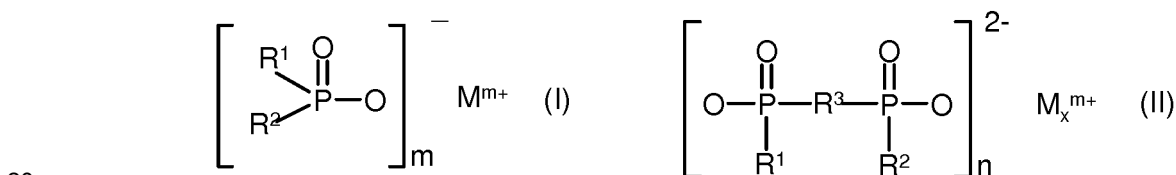
45 en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o distintos y representan un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, y/o representan arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>,  
 R<sup>3</sup> representa alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquil-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arilo o C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
 alquileno,  
 M representa aluminio, zinc o titanio,  
 m representa un número entero de 1 a 4;  
 n representa un número entero de 1 a 3,  
 x representa 1 y 2,

en donde n, x y m en la fórmula (II) simultáneamente solo pueden adaptar tales números enteros de tal modo que la sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) en su conjunto no está cargada y con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso siempre arroja 100.

5 En una forma de realización preferida adicional la invención se refiere a composiciones y productos que van a fabricarse a partir de estas que contienen

- 10 A) 25 a 95 % en peso, preferentemente del 32 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente 35 a 85,5 % en peso, poliamida 6 y/o poliamida 66,  
 B) 1 a 15 % en peso, preferentemente del 3 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente 4 a 8 % en peso al menos de una sal de aluminio del ácido fosfónico  
 C) 0,1 a 5 % en peso, preferentemente 0,3 a 3 % en peso, de manera especialmente preferente 0,5 a 2 % en peso al menos de un alcohol polihídrico con al menos 3 grupos alcohol y un peso molecular por encima de 200 g/mol y por debajo de 600 g/mol, utilizándose dipentaeritritol o tripentaeritritol,  
 15 D) 3,9 a 55 % en peso, preferentemente 6,7 a 55 % en peso, de manera especialmente preferente 10 a 55 % en peso de una o varias sales orgánicas del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una o varias sales del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



20 en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o distintos y representan un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, y/o representan arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>,  
 R<sup>3</sup> representa alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquil-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arilo o C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
 alquileno,  
 M representa aluminio, zinc o titanio,  
 m representa un número entero de 1 a 4;  
 n representa un número entero de 1 a 3,  
 x representa 1 y 2,

25 en donde n, x y m en la fórmula (II) simultáneamente solo pueden adoptar tales números enteros de tal modo que la sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) en su conjunto no está cargada y con la condición de que el porcentaje de masa de componente B) con respecto al porcentaje de masa de componente B) y componente D) sea superior al 10 %, preferentemente superior al 15 %, de manera especialmente preferente sea superior al 20 % y de que la suma de todos los porcentajes en peso de A), B), C) y D) siempre arroje 100.

30 En una forma de realización preferente las composiciones adicionalmente a los componentes A), B), C) y D) también E) contienen al menos un termoestabilizador del grupo de los **fenoles de inhibición estérica**, preferentemente de 0,01 a 3 % en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 2 % en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,3 a 1 % en peso, en cada caso con respecto a la composición global, reduciéndose al menos uno de los componentes restantes en un modo que la suma de todos los porcentajes en peso siempre da 100.

40 En una forma de realización adicional preferida las composiciones contienen adicionalmente a los componentes A) a E) o en lugar de E) y también F) **fibras de vidrio**, preferentemente del 5 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 a 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 15 a 45 % en peso, en cada caso con respecto a la composición global, reduciéndose al menos uno de los componentes restantes en un modo que la suma de todos los porcentajes en peso siempre da 100.

45 En una forma de realización preferida adicional las composiciones adicionalmente a los componentes A) a F) o en lugar de E) y/o F) y también G) contienen al menos una **material de relleno o material de refuerzo distinta** del componente E), preferentemente del 0,5 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 a 30 % en peso,

de manera muy especialmente preferente del 2 a 15 % en peso, en particular preferentemente de 2 a 6 % en peso, en cada caso con respecto a la composición global, reduciéndose al menos uno de los componentes restantes en un modo que la suma de todos los porcentajes en peso siempre da 100.

5 En una forma de realización preferida adicional las composiciones adicionalmente a los componentes A) a G) o en lugar de E) y/o F) y/o G) y también H) contienen al menos un aditivo adicional diferente a los componentes B) a E), preferentemente de 0,01 a 20 % en peso, de manera especialmente preferente de 0,05 a 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,1 a 5 % en peso, en cada caso con respecto a la composición global, reduciéndose al menos uno de los componentes restantes en un modo que la suma de todos los porcentajes en peso siempre da  
10 100.

En una forma de realización alternativa la invención se refiere a composiciones y productos que van a fabricarse a partir de estas que contienen

15 100 partes en masa del **componente A),**

1 a 40 partes en masa, preferentemente de 6 a 25 partes en masa, de manera especialmente preferente 8 a 18 partes en masa del **componente B),**

20 de 0,1 a 15 partes en masa, preferentemente de 0,5 a 10 partes en masa, de manera especialmente preferente 1 a 7 partes en masa del **componente C),**

de 5 a 150 partes en masa, preferentemente de 10 a 100 partes en masa, de manera especialmente preferente 15 a 60 de partes en masa del **componente D).**

25 En una forma de realización alternativa preferida las composiciones adicionalmente a los componentes A), B), C) y D) contienen todavía de 0,01 a 6 partes en masa, preferentemente de 0,1 a 4 partes en masa, de manera especialmente preferente de 0,5 a 2 partes en masa del componente E).

30 En una forma de realización alternativa preferida adicional las composiciones adicionalmente a los componentes A) a E) o en lugar de E) también contienen de 5 a 300 partes en masa, preferentemente de 15 a 200 partes en masa, de manera especialmente preferente de 30 a 150 partes en masa del componente F).

35 En una forma de realización alternativa preferida adicional las composiciones adicionalmente a los componentes A) a F) o en lugar de E) y/o F) contienen también 0,1 a 250 partes en masa, preferentemente de 1 a 100 partes en masa, de manera especialmente preferente de 5 a 80 partes en masa, en particular de manera especialmente preferente de 6 a 30 porcentajes en masa del componente G).

40 En una forma de realización alternativa preferida adicional las composiciones adicionalmente a los componentes A) a G) o en lugar de E) y/o F) y/o G) contienen todavía de 0,01 a 60 porcentajes en masa, preferentemente de 0,1 a 30 partes en masa, de manera especialmente preferente de 0,2 a 15 partes en masa del componente H).

Si se multiplica el porcentaje en masa por 100 %, entonces puede indicarse también en forma de una magnitud porcentual; para ello en el marco de la presente invención se emplea porcentaje en peso (% en peso).

45 Componente A)

Como componente A) las composiciones contienen PA 6 [número de CAS 25038-54-4] o PA 66 [número de CAS 32131-17-2]. Las copoliámidas a base de PA 6 y/o PA 66 forman parte también del objeto de la presente invención.

50 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  $\alpha,\omega$ -amino-carboxílico o bien de la lactama derivada del mismo, en el caso de la poliamida 6 por tanto de la  $\epsilon$ -caprolactama; por lo demás se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, página 272 y siguientes, VDI-Verlag, 1976. Preferentemente, la poliamida 6 o la  
55 poliamida 66 que va a utilizarse como componente A) posee un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307 en el intervalo de 80 a 180 ml/g.

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

65 La poliamida 66 que va a utilizarse como componente A) según el procedimiento anteriormente mencionado presenta de manera especialmente preferente un índice de viscosidad en el intervalo de 100 a 170 ml/g, de manera muy especialmente preferente un índice de viscosidad en el intervalo de 110 a 160 ml/g.

A partir de las mediciones de viscosidad en la solución se determina el valor K, un parámetro molecular con el que pueden caracterizarse las propiedades de flujo de plásticos. Para simplificar se cumple:  $[\eta] = 2,303 \times (75 k^2 + k)$  con valor  $K = 1000 k$  y  $[\eta]$  = viscosidad de Staudinger. El índice de viscosidad J in  $\text{cm}^3/\text{g}$  puede determinarse a partir de esto sin conversiones complicadas según la norma DIN 53726.

5

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

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

10

Por poliamidas termoplásticas siguiendo a Hans Domininghaus en el documento "Die Kunststoffe y ihre Eigenschaften", 5ª edición (1998), pág. 14), se entienden poliamidas, cuyas cadenas moleculares no presentan ninguna o también ramificaciones laterales de mayor o menor longitud y diferentes en número, que pueden ablandarse con el calor y puedan moldearse casi de manera discrecional.

15

Las poliamidas preferidas de acuerdo con la invención pueden prepararse según distintos procedimientos y sintetizarse a partir de elementos constituyentes muy diferentes y en el caso de aplicación especial solas o en combinación con medios auxiliares de procesamiento, Los estabilizadores o también componentes de aleación de polímero, preferentemente elastómeros, para formar materiales se equipan con combinaciones de propiedades ajustadas especialmente. Son adecuadas también mezclas con porcentajes de otros polímeros, preferentemente de polietileno, polipropileno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), en donde, dado el caso pueden utilizarse uno o varios con uno o varios compatibilizadores. Las propiedades de las poliamidas pueden mejorarse mediante adición de elastómeros, por ejemplo en cuanto a la resistencia al choque. La pluralidad de posibilidades de combinación permite un número muy grande de productos con las propiedades más diferentes.

20

Para la preparación de poliamidas se han dado a conocer una pluralidad de modos de procedimiento, empleándose según el producto final deseado diferentes elementos constituyentes monoméricos, distintos reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular deseado, o también distintos monómeros con grupos reactivos correspondientes para tratamientos posteriores previstos más tarde.

25

Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación de las poliamidas transcurren generalmente 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.

30

Las poliamidas PA 6 y PA 66 que van a utilizarse como componente A) son 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.

35

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

40

Además, son preferentes la mayoría de los compuestos basados en PA 6, PA 66 o en sus copoliamidas, en los que a un grupo poliamida en la cadena de polímero se corresponden de 3 a 11 grupos metileno, en particular de manera muy especialmente preferente de 4 a 6 grupos metileno.

La poliamida 6 puede obtenerse por ejemplo como Durethan® B26 en la empresa Lanxess Alemania GmbH, Colonia, y poliamida 66 como Ultramid® A27E en la empresa BASF SE, Ludwigshafen.

45

### Componente B)

Como componente B) las composiciones contienen al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico.

50

Por ácido fosfónico se entiende a este respecto de acuerdo con la Wikipedia la sustancia con la fórmula molecular  $\text{H}_3\text{PO}_3$  [número CAS 13598-36-2] (<http://de.wikipedia.org/wiki/Phosphons%C3%A4ure>). Las sales del ácido fosfónico se llaman fosfonatos. El ácido fosfónico puede presentarse en dos formas tautoméricas, de las cuales una tiene un par de electrones libre en el átomo de fósforo y la otra presenta un oxígeno de enlace doble con el fósforo (P=O). El equilibrio tautomérico se sitúa a este respecto totalmente en el lado de la fórmula con el oxígeno de enlace doble. De acuerdo con A. F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101 edición. Walter de Gruyter, Berlín/Nueva York 1995, ISBN 3-11-012641-9, página 764 los términos "ácido fosfórico" i "fosfitos" solo deben emplearse para las especies tautoméricas con un par de electrones libre en el fósforo. Sin embargo, antes los términos los términos "ácido fosfórico" i "fosfitos" se empleaban para las formas tautoméricas con oxígeno de enlace doble, de

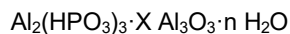
55

60

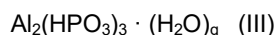
modo que en la presente invención los términos ácido fosfónico y ácido fosfórico o fosfonatos y fosfitos se utilizan como sinónimos.

Se prefiere como componente B) al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico seleccionada del grupo

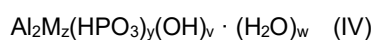
- 5 fosfonato de aluminio primario  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$ ,  
fosfonato de aluminio básico  $[\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,



- 10 con x en el intervalo de 2,27 a 1 y n en el intervalo de 0 a 4,



- 15 con q en el intervalo de 0 a 4, en particular tetrahidrato de fosfonato de aluminio  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  o fosfonato de aluminio secundario  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$ ,



- 20 en donde M significa caolín(es) de metales alcalinos y z se sitúa en el intervalo de 0,01 a 1,5, y en el intervalo de 2,63 - 3,5, v en el intervalo de 0 a 2 y w se sitúa en el intervalo de 0 a 4, y



- 25 en la que u se sitúa en el intervalo de 2 a 2,99, t en el intervalo de 2 a 0,01 y s en el intervalo de 0 a 4, en donde en las fórmulas (IV) z, y e v, así como en la fórmula (V) u y t solo pueden adoptar números enteros de tal modo que la sal de aluminio correspondiente del ácido fosfónico en su conjunto no está cargada.

Los metales alcalinos en la fórmula (IV) son sodio y potasio.

- 30 Las sales de aluminio del ácido fosfónico descritas pueden utilizarse a este respecto individualmente o mezcladas.

Las sales de aluminio del ácido fosfónico especialmente preferidas se seleccionan del grupo

- 35 fosfonato de aluminio primario  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$ ,  
fosfonato de aluminio secundario  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$ ,  
fosfonato de aluminio básico  $[\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
tetrahidrato de fosfonato de aluminio  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  y

- 40  $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

con x en el intervalo de 2,27 a 1 y n en el intervalo de 0 a 4.

- 45 Muy especialmente preferentes son fosfonato de aluminio secundario  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$ , número CAS 71449-76-8] y tetrahidrato de fosfonato de aluminio secundario  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , número CAS 156024-71-4], se prefiere en particular fosfonato de aluminio secundario  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$ .

- 50 La preparación de las sales de aluminio del ácido fosfónico que van a utilizarse de acuerdo con la invención como componente B) se describe por ejemplo en el documento WO 2013/083247 A1. Se realiza habitualmente mediante reacción de una fuente de aluminio, preferentemente isopropóxido de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio o hidróxido de aluminio, con una fuente de fósforo, preferentemente ácido fosfónico, fosfonato de aluminio, fosfonato alcalino, y opcionalmente con una muestra en un disolvente a de 20 de 200 °C durante un periodo de hasta 4 días. La fuente de aluminio y fuente de fósforo se mezclan para ello, se calientan bajo condiciones hidrotérmicas o en reflujo, se filtran, se lavan y se secan.

- 55 Las muestras preferidas a este respecto son 1,6 hexanodiamina, carbonato de guanidina o amoniaco. El disolvente preferido es agua.

### Componente C)

- 60 Como componente C) las composiciones contienen al menos dipentaeritritol [número CAS 126-58-9] o tripentaeritritol [número CAS 78-24-0], prefiriéndose dipentaeritritol en particular.

### Componente D)

- 65 Como componente D) las composiciones de uno o varias sales orgánicas del ácido fosfónico de la fórmula



anteriormente indicada (I) y/o de una o varias sales del ácido difosfínico de la fórmula anteriormente indicada (II) y/o sus polímeros. Las sales del ácido fosfínico y sales del ácido difosfínico en el marco de la presente invención se denominan también fosfinatos.

- 5 Preferentemente M en las fórmulas (I) o (II) representa aluminio. Preferentemente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> en las fórmulas (I) y (II) son iguales o diferentes y significan C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, lineal o ramificado y/o fenilo. Preferentemente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o distintos y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

- 10 Preferentemente R<sup>3</sup> en la fórmula (II) significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, *terc*-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno, fenileno, naftileno, metil-fenileno, etilfenileno, *terc*-butilfenileno, metil-naftileno, etilnaftileno, *terc*-butilnaftileno, fenilmetileno, feniletileno, fenilpropileno o fenilbutileno. De manera especialmente preferente, R<sup>3</sup> significa fenileno o naftileno. En el documento WO-A 97/39053 se describen fosfinatos adecuados, cuyo contenido con respecto a los fosfinatos queda incluido en la presente solicitud. Los fosfinatos especialmente preferidos en el sentido de la presente invención son sales de aluminio y sales de zinc del fosfinato de dimetilo, del fosfinato de etilmetilo, del fosfinato de dietilo y del fosfinato de metil-n-propilo así como sus mezclas.

Preferentemente m en la fórmula (I) representa 2 y 3, de manera especialmente preferente 3.

Preferentemente n en la fórmula (I) representa 1 y 3, de manera especialmente preferente 3.

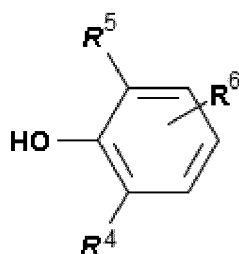
Preferentemente x en la fórmula (I) representa 1 y 2, de manera especialmente preferente 2.

- 20 De manera especialmente muy preferente como componente D) se utiliza aluminio-tris(dietilfosfinato) [número de CAS 225789-38-8], que está disponible por ejemplo por la empresa Clariant International Ltd. Muttenz, Suiza con el nombre comercial Exolit® OP1230 o Exolit® OP1240.

## 25 **Componente E)**

Como componente E) las composiciones al menos contienen un termoestabilizador seleccionado del grupo de los fenoles de inhibición estérica.

- 30 A este respecto se trata de aquellos compuestos con estructura fenólica, que presentan al menos un grupo estéricamente exigente en el anillo fenólico. Los fenoles de inhibición estérica son compuestos con un elemento constituyente molecular de la fórmula (VI),



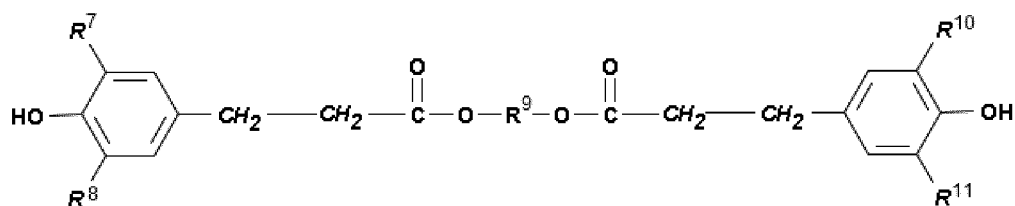
(VI)

- 35 en la que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, pudiendo ser los restos R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> iguales o diferentes, y R<sup>6</sup> un grupo alquilo, para un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

- 40 La inhibición estérica designa en la química orgánica la influencia de la expansión espacial de una molécula en la evolución de la reacción. El término describe el hecho de que algunas reacciones ahora se desarrollan de forma muy lenta o no se desarrollan en absoluto, cuando en el entorno de los átomos en reacción se encuentran grupos grandes y que ocupan todo el espacio. Un ejemplo conocido para la influencia de la inhibición estérica es la reacción de cetonas en la reacción de Grignard. Si se utiliza di-*terc*-butil cetona en la reacción de Grignard, la reacción debido a los grupos *terc*-butilo que ocupan todo el espacio se ha ralentizado tan intensamente que como máximo puede introducirse un grupo metilo, los restos mucho mayores ya no reaccionan en absoluto.

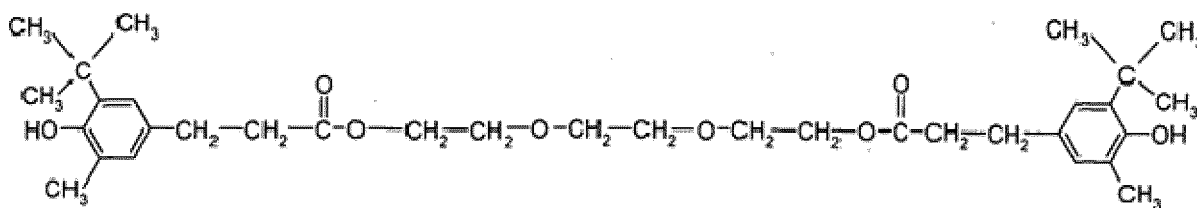
- 50 Los termoestabilizadores muy especialmente preferidos de la fórmula (VI) se describen como antioxidantes por ejemplo en el documento DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617), cuyo contenido se abarca en toda su extensión por la presente solicitud. Otro grupo de fenoles de inhibición estérica preferidos se deriva de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, en particular de ácidos bencenopropionicos sustituidos.

Los compuestos especialmente preferentes de esta clase son compuestos de la fórmula (VII)



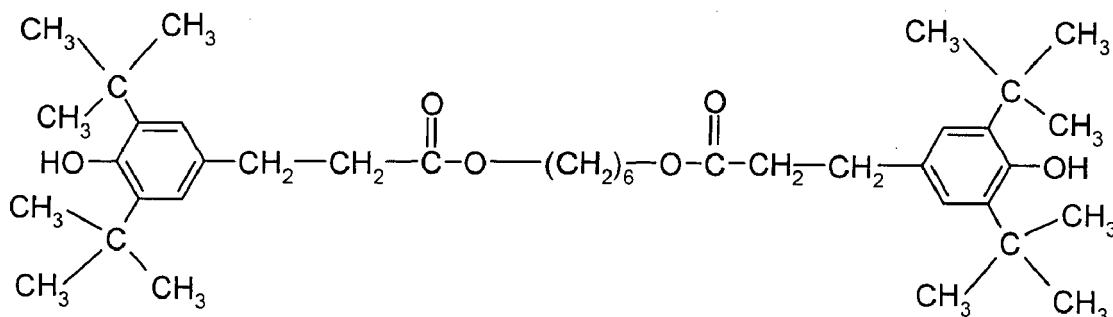
(VII)

- 5 en la que  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente unos de otros representan grupos alquilo  $C_1$ - $C_8$ , que a su vez pueden estar sustituidos (al menos uno de ellos es un grupo estéricamente exigente) y  $R^9$  significa un resto alifático bivalente con de 1 a 10 átomos de C, que en la cadena principal pueden presentar también enlaces C-O. Compuestos preferidos de la fórmula (VII) son compuestos de las fórmulas (VIII), (IX) y (X).



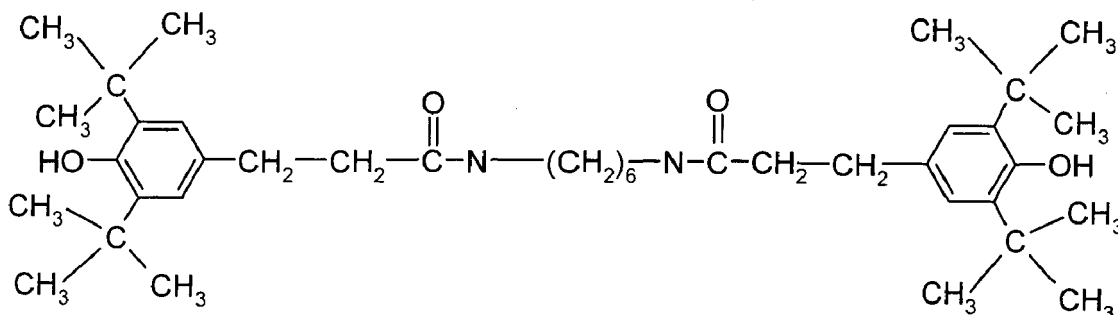
(VIII)

- 10 La fórmula (VIII) es el Irganox® 245 de la empresa BASF SE, [número de CAS 36443-68-2] con la denominación bis(3-*tert*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol.



(IX)

- 15 La fórmula (IX) es el Irganox® 259 de la empresa BASF SE, [número de CAS 35074-77-2] con la denominación 1,6-hexametilen bis(3,5-di-(*tert*-butil-4-hidroxi)hidrocinamida).



(X)

- 20 La fórmula (x) es el Irganox® 1098 de la empresa BASF SE, [número de CAS 23128-74-7] con la denominación N,N'-hexametilen bis[3-(3,5-di-*t*-butil-4 -hidroxifenil)propionamida].

Los termoestabilizadores que van a utilizarse como componente E) especialmente muy preferidos se seleccionan del grupo 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-*tert*-butilfenol), propionato de 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)],

5 tetraquis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol], fosfonato de distearil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilo, 4-hidroxihidrocinnamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo-[2.2.2]oct-4-il-metil-3,5-di-*terc*-butilo, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriacilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butil-fenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-*terc*-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 4,4'-metileno-bis-(2,6-di-*terc*-butilfenol), 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil-dimetilamina.

10 Los termoestabilizadores que van a utilizarse como componente E) del grupo de los fenoles de inhibición estérica son 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-*terc*-butilfenol), 1,6-hexanodiol-bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox® 259), propionato de pentaeritritol-tetraquis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo) así como N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinnamida (Irganox® 1098) y el Irganox® 245 anteriormente descrito de la empresa BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

15 De acuerdo con la invención un termoestabilizador muy especialmente preferido en particular del grupo de los fenoles de inhibición estérica es N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinnamida, [número de CAS 23128-74-7], que puede obtenerse como Irganox® 1098 en la forma BASF SE, Ludwigshafen, Alemania o como Lowinox® HD 98 entre otros de Weihai Jinwei ChemIndustry Co., Ltd.

### Componente F)

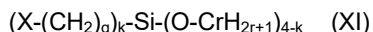
20 Como componente F) las composiciones pueden contener fibras de vidrio.

25 De acuerdo con "<http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund>" se diferencian 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 utilizan en la técnica del moldeo por inyección y pueden procesarse directamente con una extrusora. Las fibras largas pueden procesarse igualmente también en extrusoras. Se utilizan extensamente en la inyección de fibras. A las fibras largas se añaden con frecuencia plásticos termoendurecidos como material de relleno. Las fibras continuas se utilizan como mechas o tejidos en plásticos reforzados con fibra. Los productos con fibras continuas alcanzan los valores máximos de rigidez y resistencia. Además se ofrecen fibras de vidrio molidas, cuya longitud tras la molienda se sitúa normalmente en el intervalo de 70 a 200  $\mu\text{m}$ .

35 De acuerdo con la invención preferentemente como componente F) se utilizan fibras de vidrio largas cortadas con una longitud inicial en el intervalo de 1 a 50 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 a 10 mm, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 2 a 7 mm.

40 Las fibras de vidrio preferidas que van a utilizarse como componente F) tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 7 a 18  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 9 a 15  $\mu\text{m}$ . Las fibras de vidrio del componente F) en una forma de realización preferida se equipan con un sistema de encolado adecuado o un sistema de agente adherente. Preferentemente se utiliza un sistema de encolado o un agente adherente a base de silano.

Agentes adherentes especialmente preferentes a base de silano para el tratamiento de las fibras de vidrio que van a utilizarse como componente F) son compuestos de silano de la fórmula general (XI)



45 en la que

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



q, en la fórmula (XI) representa un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4,

r en la fórmula (XI) representa un número entero de 1 a 5, preferentemente 1 a 2 y

k en la fórmula (XI) representa un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

55 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, o un grupo carboxilo, prefiriéndose muy especialmente en particular grupos carboxilo.

60 Para la equipación de las fibras de vidrio que van a utilizarse como componente F) se utiliza el agente adherente, preferentemente los compuestos de silano de acuerdo con la fórmula (XI), preferentemente en una cantidad de 0,05

al 2 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades de 0,25 a 1,5 % en peso y de manera muy especialmente preferente en cantidades de 0,5 a 1 % en peso, en cada caso con respecto al 100 % en peso del componente F).

5 Las fibras de vidrio del componente F) en función del procesamiento para dar la composición o para dar el producto en la composición o en el producto pueden ser más cortas que las fibras de vidrio empleadas originalmente. De este modo, el valor de la media aritmética de la longitud de fibra de vidrio después del procesamiento se sitúa con frecuencia solo en el intervalo de 150 µm a 300 µm.

10 De acuerdo con el documento "[http://www.r-g.de/wiki/fibras de vidrio](http://www.r-g.de/wiki/fibras_de_vidrio)" se preparan fibras de vidrio en el procedimiento de hilado por fusión (procedimiento por estirado mecánico, estirado de varillas y procedimiento de soplado con toberas). En el procedimiento de estirado mecánico, aprovechando la gravedad, la masa de vidrio caliente fluye a través de cientos de taladros de tobera de una placa de hilado de platino. Los filamentos pueden estirarse en una longitud ilimitada con una velocidad de 3 - 4 km/minutos.

15 El experto en la materia diferencia distintas clases de fibras de vidrio, de las cuales en este caso se enumeran algunas:

- vidrio E, el material más utilizado con una relación precio-rendimiento óptima (vidrio E de R&G)
- vidrio H, fibras de vidrio huecas para peso reducido (R&G tejido de fibras huecas de vidrio 160 g/m<sup>2</sup> y 216 g/m<sup>2</sup>)
- 20 • R, vidrio S, para esfuerzos mecánicos elevados (vidrio S2 de R&G)
- vidrio D, vidrio de borosilicato para requisitos eléctricos altos
- vidrio C, con alta resistencia a los productos químicos
- vidrio de cuarzo, con alta resistencia térmica

25 Otros ejemplos se encuentran en "<http://de.wikipedia.org/wiki/Glasfaser>". Para el refuerzo de plástico las fibras de vidrio E han alcanzado la mayor importancia. E significa vidrio para aplicaciones eléctricas, dado que originalmente se utilizaba sobre todo en la industria eléctrica.

30 Para la producción de vidrio E-Glas se prepararon masas fundidas de vidrio de cuarzo puro con aditivos de piedra caliza, caolín y ácido bórico. Además de dióxido de silicio contienen diferentes cantidades de distintos óxidos metálicos. La composición determina las propiedades de los productos. De acuerdo con la invención es preferente al menos una clase de fibras de vidrio del grupo vidrio E, vidrio H, vidrio R,S, vidrio D, vidrio C y vidrio de cuarzo, especialmente preferente fibras de vidrio de vidrio E.

35 Fibras de vidrio de vidrio E -Glas son el material de refuerzo más extendido. Las propiedades de dureza corresponden a la de los metales (por ejemplo aleaciones de aluminio), siendo el peso específico de laminados que contienen fibras de vidrio E más bajo que el de los metales. Las fibras de vidrio E son incombustibles, resistente al calor hasta a aproximadamente 400 °C y resistente a la mayoría de los productos químicos e influencias meteorológicas.

#### 40 **Componente G)**

Como componente G) las composiciones al menos pueden contener un **material de relleno o material de refuerzo** adicional, distinto de los componentes E).

45 A este respecto pueden utilizarse también mezclas de dos o varios materiales de relleno y/o materiales de refuerzo diferentes, preferentemente a base de talco, mica, silicato, vidrio de cuarzo amorfo, harina de cuarzo, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, minerales a nanoescala, de manera especialmente preferente montmorillonita, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o materiales de relleno en forma de fibra y/o sustancias de refuerzo a base de fibras de carbono pero también, materiales de relleno y sustancias de refuerzo esféricas de vidrio modificadas superficialmente o recubiertas. En una forma de realización alternativa como componente G) pero también - siempre que lo requiera la demanda - pueden utilizarse nanobohmita. Preferentemente se utilizan materiales de relleno minerales en forma de partícula a base de talco, mica, silicato, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato y/o sulfato de bario. De manera especialmente preferente se utilizan materiales de relleno minerales en forma de partícula a base de talco, wollastonita y/o caolín.

55 De manera especialmente preferente se utilizan, además, también materiales de relleno minerales aciculares. Por materiales de relleno minerales aciculares se entiende de acuerdo con la invención un material de relleno mineral con un marcado carácter acicular. Preferentemente se menciona wollastonita acicular. Preferentemente el material de relleno acicular presenta una relación de longitud: diámetro en el intervalo de 2:1 a 35:1, de manera especialmente preferente en el intervalo de 3:1 a 19:1, en particular preferentemente en el intervalo de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula medio de los materiales de relleno aciculares, minerales se sitúa preferentemente en menor de 20 µm, de manera especialmente preferente menor de 15 µm, en particular preferentemente en menor de 10 µm, determinado con un granulómetro CILAS.

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

- 5 el intervalo de 10 a 150  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 80  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 16 a 25  $\mu\text{m}$  y una longitud en el intervalo de 0,01 a 0,5 mm. Preferentemente se utiliza vidrio molido no en forma de fibra y no espumado, que además presenta un d10 en el intervalo de 0,3 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 0,5 a 6  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,7 a 3  $\mu\text{m}$ . A este respecto se prefiere muy especialmente este vidrio molido no en forma de fibra y no espumado, que además presenta un d50 en el intervalo de 3 a 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 4 a 40  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en el intervalo de 5 a 30  $\mu\text{m}$ .
- 10 Con respecto a los valores d10, d50 y d90, su determinación y su significado se remite al documento Chemie Ingenieur Technik (72) páginas 273-276, 3/2000, editorial Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2000, siendo el valor d10 el tamaño de partícula por debajo del cual se sitúa el 10 % de la cantidad de partículas, siendo el valor d50 el tamaño de partícula por debajo del cual se sitúa el 50 % de la cantidad de partículas (valor medio) y siendo el valor d90 el tamaño de partícula, por debajo del cual se sitúa el 90 % de la cantidad de partículas.
- 15 Preferentemente un vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a utilizarse de acuerdo con la invención presenta un tamaño de partícula medio en el intervalo de 3 a 60  $\mu\text{m}$ , en particular preferentemente en el intervalo de 15 a 30  $\mu\text{m}$ . Los datos de la distribución de tamaño de partícula o de los tamaños de partícula se refieren en este sentido a los denominados tamaños de partícula basados en superficie, en cada caso antes de la incorporación a la masa de moldeo termoplástica. En este sentido se establece una relación de los diámetros de las áreas de las partículas de vidrio respectivas con las áreas de partículas esféricas imaginarias (esferas). Esto se produce con un analizador de tamaños de partícula que trabaja de acuerdo con el principio del oscurecimiento láser de la empresa Ankersmid (Eye Tech® con el software EyeTech®-Software contenido en el mismo y celda de medición ACM-104, Ankersmid Lab, Oosterhout, Países Bajos). Pero también puede recurrirse a la difracción láser ya explicada anteriormente de acuerdo con la norma ISO 13320 para la determinación del tamaño de partícula.
- 20 De acuerdo con la invención se prefiere el vidrio molido no en forma de fibra y no espumado de diseño en forma de partícula, no cilíndrica y tiene una relación de longitud respecto a grosor inferior a 5, preferentemente inferior a 3, de manera especialmente preferente inferior a 2. El valor cero naturalmente queda descartado.
- 25 El vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a utilizarse de manera especialmente preferida como componente G) está caracterizado además por que no presenta la geometría de vidrio típica para el vidrio en forma de fibra con sección transversal cilíndrica u ovalada con una relación de longitud con respecto al diámetro (relación L/D) superior a 5.
- 30 El vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a utilizarse de manera especialmente preferida como componente G) de acuerdo con la invención se obtiene preferentemente mediante molienda de vidrio con un molino, preferentemente un molino de bolas y de manera especialmente preferente con una clasificación o un tamizado posterior. Como material de partida se consideran todas las formas geométricas de vidrio solidificado.
- 35 Los materiales de partida preferidos para molienda para dar vidrio molido no en forma de fibra y no espumado que va a utilizarse de acuerdo con la invención son también desechos de vidrio, tal como se producen en particular durante la producción de productos de vidrio como producto secundario indeseado y/o como producto principal no orientado a las especificaciones (denominado Offspec-Ware). A esto pertenecen en particular vidrio de desecho, vidrio de reciclado y vidrio roto tal como puede producirse en particular en el caso de la producción de vidrio para ventanas o botellas, así como en el caso de la producción de materiales de relleno y materiales de refuerzo que contienen vidrio en particular en forma de las denominadas tortas de masa fundida. El vidrio puede estar coloreado, prefiriéndose el vidrio no coloreado como material de partida.
- 40 Como vidrio de partida para la molienda se tienen en cuenta en principio todos los tipos de vidrio, tal como se describe por ejemplo en la norma DIN 1259-1. Se prefieren vidrio sódico-cálcico, vidrio flotado, vidrio de cuarzo, cristal de plomo, vidrio de borosilicato y vidrio E, siendo especialmente preferidos vidrio sódico-cálcico, vidrio de borosilicato, vidrio A y vidrio E, prefiriéndose muy especialmente vidrio A y vidrio E, en particular vidrio E. Con respecto a los datos físicos y composición del vidrio E se remite a "<http://wiki.r-g.de/index.php?title=Glasfasern>". El vidrio E molido no en forma de fibra y no espumado que va a utilizarse en particular preferentemente de acuerdo con la invención se caracteriza por
- 45 consiguiente por al menos, una de las siguientes características mencionadas:
- 50
- 55

**Tabla I**

Propiedades vidrio E	Unidad	Vidrio E
Densidad	g/cm <sup>3</sup> a 20 °C	2,6
Resistencia a la tracción	MPa	3400
Módulo de elasticidad en tracción	GPa	73
Alargamiento de rotura	%	3,5-4

(continuación)

Composición química	Unidad	Valor
SiO <sub>2</sub>	%	53-55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14-15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	6-8
CaO	%	17-22
MgO	%	< 5
K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	%	< 1
Otros óxidos	%	aproximadamente 1

5 Asimismo para la producción del vidrio no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención como componente G) se prefieren especialmente tipos de vidrio, en los que el contenido de K<sub>2</sub>O es inferior o igual al 2 % en peso con respecto a todos los componentes del vidrio. El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención como componente G) puede adquirirse por ejemplo de la empresa VitroMinerals, Covington, GA, EE.UU. Como el denominado vidrios CS vidrios se ofrecen polvos en las especificaciones CS-325, CS-500 y CS-600 o también como LA400 (véase también "www.glassfillers.com" o Chris DeArmitt, Additives Feature, Mineral Fillers, COMPOUNDING WORLD, febrero de 2011, páginas 28-38 o "www.compoundingworld.com").

15 El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse en una forma de realización preferida como componente G), tiene preferentemente una densidad (¡no densidad aparente!) según la norma ASTM C 693 en el intervalo de 2400 bis 2700 kg/m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2400 a 2600 kg/m<sup>3</sup> y con ello se diferencia claramente del vidrio espumado (densidad = 100 - 165 kg/m<sup>3</sup>) granulado de vidrio celular (densidad = 130 - 170 kg/m<sup>3</sup>) y vidrio hinchado (densidad = 110 - 360 kg/m<sup>3</sup>) véase también el folleto de producto AGY n.º de publicación LIT-2006-111 R2 (02/06).

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

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

30 Los aminoalquiltrialcoxisilanos se utilizan preferentemente en cantidades de 0,01 % en peso a 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades de 0,05 % en peso a 1,0 % en peso y de manera muy especialmente preferente en cantidades de 0,1 % en peso a 0,5 % en peso con respecto al vidrio molido no espumado y no en forma de vidrio para el recubrimiento de superficies.

35 El vidrio de partida para la molienda puede estar tratado ya con modificación de superficie o ensimaje. Asimismo, el vidrio molido no espumado y no en forma de fibra de acuerdo con la invención que va a utilizarse en una forma de realización preferida como componente G) tras la molienda puede tratarse con modificación de superficie o ensimaje.

40 En particular puede utilizarse MF7900 de la empresa Lanxess Alemania GmbH, Colonia, un vidrio molido no espumado y no en forma de fibra a base de vidrio E, con un d<sub>90</sub> de 54 µm, un d<sub>50</sub> de 14 µm, un d<sub>10</sub> de 2,4 µm y un tamaño de partícula medio de 21 µm, en cada caso con respecto a la superficie de partícula, así como que contiene aproximadamente 0,1 % en peso de ensimaje de trietoxi(3-aminopropil)silano.

45 El vidrio molido no espumado y no en forma de fibra que va a utilizarse de acuerdo con la invención como componente G), debido al procesamiento para dar la composición de acuerdo con la invención o para dar productos que van a fabricarse a partir de esta o en los productos de la misma puede presentar un valor de d<sub>90</sub> o valor de d<sub>50</sub> o valor de d<sub>10</sub> inferior, o un tamaño de partícula medio inferior al de las partículas molidas utilizadas originalmente.

50 Aparte del vidrio molido no espumado y no en forma de fibra también los materiales de relleno y/o materiales de fuerza mencionados como componente G) en una forma de realización preferida están modificados en su superficie, preferentemente con un agente adherente o sistema de agente adherente, de manera especialmente preferente un agente adherente a base de silano. Sin embargo, el pretratamiento no es estrictamente necesario. Como agentes adherentes se consideran asimismo los compuestos de silano ya descritos anteriormente de la fórmula general (XI).

55 Para el equipamiento del componente G) se usan compuestos de silano en general en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, preferentemente en cantidades de 0,25 a 1,5 % en peso y en particular en cantidades de 0,5 a 1 % en peso con respecto al material de relleno mineral del componente G) para el revestimiento de superficie.

También estos materiales de relleno mencionados adicionalmente del componente G) en función del procesamiento para dar la composición o producto fabricado a partir de la composición o en el producto fabricado pueden presentar un valor d97 o d50 menor que los materiales de relleno usados originalmente.

5

### Componente H)

Como componente H) se utiliza al menos un aditivo adicional, diferente a los componentes B) a E).

- 10 Los aditivos que van a utilizarse como componente H) son antioxidantes y termoestabilizadores distintos al componente E), estabilizadores de UV, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, modificadores de la resistencia al impacto, colorantes, pigmentos, absorbentes de láser, agentes de deslizamiento y/o de desmoldeo, otros agentes ignífugos distintos de componente B) y E), agentes auxiliares de flujo y modificadores de elastómero.
- 15 Los aditivos pueden usarse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.

**Termoestabilizadores preferidos del componente H) son** fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como representantes sustituidos de forma distinta de estos grupos o sus mezclas.

20

En una forma de realización alternativa como componente H) pero también - siempre que lo requiera la demanda - pueden utilizarse sales de cobre, en particular yoduro de cobre(I), este preferentemente en combinación con yoduro de potasio, y/o hipofosfito de sodio  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

- 25 Como **estabilizadores de UV**, se emplean preferentemente resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

Como **colorantes** se utilizan preferentemente pigmentos inorgánicos, en particular azul ultramar, óxido de hierro, dióxido de titanio, sulfuro de zinc o negro de humo, pigmentos todavía orgánicos, preferentemente ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes, preferentemente nigrosina y antraquinona.

30

Como **agentes de nucleación** se utilizan preferentemente fenilfosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio o dióxido de silicio, así como de manera muy especialmente preferente talco, no siendo concluyente esta enumeración.

35

Como **agentes auxiliares de flujo** se utilizan preferentemente copolímeros de por lo menos una  $\alpha$ -olefina con por lo menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático. A este respecto son especialmente preferente copolímeros, en los que la  $\alpha$ -olefina está construida a partir de eteno y/o propeno y el éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico contiene como componente de alcohol grupos alquilo lineales o ramificados con 6 a 20 átomos de C. Se prefiere muy especialmente éster (2-etil)-hexílico de ácido acrílico. Los copolímeros adecuados como agentes auxiliares de flujo se caracterizan, además de la composición, también por el bajo peso molecular. Por consiguiente, para las composiciones que van a protegerse de la degradación térmica de acuerdo con la invención son adecuados sobre todo copolímeros, que presentan un valor de índice de fluidez (MFI) medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg de al menos 100 g / 10 min, preferentemente de al menos 150 g / 10 min, de manera especialmente preferente de al menos 300 g / 10 min. El índice de fluidez MFI (Melt-Flow-Index), sirve para la caracterización del flujo de una masa fundida de un material termoplástico y está sujeto a la norma ISO 1133 o ASTM D 1238.

40

45

Los **ablandadores** que van a utilizarse preferentemente como componente H) son ésteres dioctílicos de ácido ftálico, éster dibencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburo o N-(n-butil)bencenosulfonamida.

50

Los **modificadores de elastómero** que van a utilizarse como componente H) comprenden preferentemente, entre otros uno o varios polímeros de injerto de

H.1 de 5 a 95 % en peso, preferentemente de 30 a 90 % en peso, al menos de un monómero vinilo y

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

La base de injerto H.2 tiene en general un tamaño de partícula medio (valor d50) de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ .

55

Los monómeros respecto a H.1 son preferentemente mezclas de

H.1.1 50 a 99 % en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo, en particular estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno, y/o éster alquílico ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ ) de ácido metacrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y

H.1.2 de 1 a 50 % en peso de cianuros de vinilo, en particular nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados, en particular anhídridos e imidas de ácidos carboxílicos insaturados, en particular anhídrido de ácido maleico o N-fenil-maleico.

Los monómeros preferidos H.1.1 están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, Los monómeros preferidos H.1.2 están seleccionados de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico, metacrilato de glicidilo y metacrilato de metilo.

5 Los monómeros especialmente preferidos 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 utilizarse en los modificadores de elastómero que van a utilizarse en los modificadores de elastómero son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos EPDM, es decir aquellos a base de etileno/propileno y dado el caso dieno, además cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/vinil acetato. EPDM significa caucho de etileno-propileno-dieno.

15 Las bases de injerto H.2 preferidas son cauchos de dieno, en particular a base de butadieno, isopreno etc., o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con monómeros copolimerizables adicionales, en particular de acuerdo con H.1.1 y H.1.2, con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente H.2 se sitúa a <10 °C, preferentemente a <0 °C, de manera especialmente preferente a <-10 °C.

20 Las base de injerto especialmente preferidas H.2 son polímeros ABS (ABS a partir de emulsión, masa y suspensión), significando ABS acrilonitrilo-butadieno-estireno, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 242 (=GB-A 1 409 275) o in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), página 280 y siguientes. La parte de gel de la base de injerto H.2 asciende preferentemente a al menos 30 % en peso, de manera especialmente preferente al menos 40 % en peso (medido en tolueno).

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

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

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

40 Asimismo, los cauchos de acrilato adecuados se basan en bases de injerto E.2 que preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta 40 % en peso, con respecto a H.2 de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. Entre los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos figuran ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferentemente éster metílico, éster etílico, éster butílico, éster n-octilo y éster 2 etilhexílico; ésteres halogenoalquílico, preferentemente ésteres halogenoalquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, como acrilato de cloreto, ester glicídico así como mezclas de estos monómeros. A este respecto los polímeros de injerto con acrilato de butilo como núcleo y metacrilatos de metilo como envoltura, en particular Paraloid® EXL2300, Fa. Dow Corning Corporation, Midland Michigan, EE.UU, son especialmente preferidos.

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

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

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

60 En caso de monómeros de reticulación cíclicos con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a por debajo de 1 % en peso de la base de injerto H.2.



"Otros" monómeros preferidos polimerizables, etilénicamente insaturados, que además de los ésteres acrílicos pueden servir dado el caso para la preparación de la base de injerto H.2, son acilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamida, vinil-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éter, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferidos como base de injerto H.2 con polímeros de emulsión, que presenten un contenido de gel de al menos 60 % en peso.

5 Otras bases de injerto adecuadas preferidas de acuerdo con H.2 con cauchos de silicona con puntos injerto-activos, tal como se describen en los documentos DE-A 3 704 657 (= US 4 859 740), DE-A 3 704 655 (= US 4 861 831), DE-A 3 631 540 (= US 4 806 593) y DE-A 3 631 539 (= US 4 812 515).

10 Además de modificadores de elastómero, que se basan en polímeros de injerto, pueden utilizarse asimismo modificadores de elastómero que no se basan en polímeros de injerto, que presentan temperatura de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C. Preferentemente a estos pertenecen elastómeros con una estructura de copolímero de bloque así como elastómeros que puedan seguir fundiéndose como plásticos termoendurecidos, en particular cauchos EPM, EPDM y/o SEBS (EPM = copolímero de etileno-propileno, EPDM = caucho de etileno-propileno-dieno y SEBS = copolímero de estireno-eteno-buteno-estireno).

15 Otros **agentes ignífugos** preferidos son agentes ignífugos minerales, agentes ignífugos con contenido de nitrógeno o agentes ignífugos con contenido de fósforo distintos del componente B) o E).

20 Los agentes ignífugos con contenido de nitrógeno preferidos son los productos de reacción de triclorotriazina, piperazina y morfolina de acuerdo con el número de CAS 1078142-02-5, en particular MCA PPM triazina HF de la empresa MCA Technologies GmbH, Biel-Benken, Suiza, cianurato de melamina y productos de condensación de la melamina como por ejemplo melem, melam, melón o compuestos de este tipo de condensación más alta. Los compuestos con contenido de nitrógeno inorgánicos preferidos son sales de amonio.

25 Además pueden utilizarse también sales de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos y aditivos ignífugos como hidróxido de aluminio- y/o magnesio, carbonato de Ca-Mg-hidratos (por ejemplo DE-A 4 236 122).

30 Se consideran además agentes sinérgicos ignífugos del grupo de los compuesto de metal con contenido de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, prefiriéndose especialmente compuestos libres de zinc por los motivos anteriormente mencionados, en particular óxido de molibdeno, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de calcio, nitruro de titanio, nitruro de boro, nitruro de magnesio, fosfato de calcio, borato de calcio, borato de magnesio o sus mezclas de manera.

35 En una forma de realización alternativa, como componente H) pero también- siempre que lo requiera la demanda, se utilizan compuestos con contenido de zinc considerando las ventajas anteriormente descritas. Entre estos figuran óxido de zinc, borato de zinc, estanato de zinc, hidroxiestanato de zinc, sulfuro de zinc y nitruro de zinc, o sus mezclas.

40 En una forma de realización alternativa, como componente H) pero también- siempre que lo requiera la demanda, considerando las ventajas relacionadas con ello se utilizan, - agentes ignífugos con contenido de halógeno.

45 Los agentes ignífugos con contenido de halógeno preferidos son compuestos de halógeno orgánicos habituales en el mercado, especialmente preferidos 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 polifenil éteres bromados, que pueden utilizarse solos o con agentes sinérgicos, en particular trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio.

50 Agentes ignífugos preferentes con contenido de fósforo distintos del componente B) o E) son fósforo rojo, hipofosfitos de metal inorgánicos, en particular hipofosfito de aluminio, fosfonatos de metal en particular fosfonato de calcio, derivados del 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (derivados DOPO), resorcinol-bis-(di-fenilfosfato) (RDP), incluyendo oligómeros así como bisfenol-A-bis-difenilfosfato (BDP) incluyendo oligómeros, además pirofosfato de oligómeros, siempre que lo requiera la demanda, polifosfato de melamina, además melamina-poli(fosfato de aluminio), melamina-poli(fosfato de zinc) u oligómeros de fenoxifosfazeno y sus mezclas.

55 Otros agentes ignífugos que van a utilizarse como componente H) son formadores de carbono, de manera especialmente preferente resinas de fenol-formaldehído, policarbonatos, poliimididas, polisulfonas, poliéterfulsonas o poliétercetonas así como agentes antigoteo, en particular polímeros de tetrafluoroetileno.

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

65 **Lubricantes y/o agentes de desmoldeo** que van a emplearse como componente H) 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 amina, en particular etilen-bis-estearilamida, ceras montana así como cera de polietileno o cera de polipropileno de bajo peso molecular.

Ceras montana en el sentido de la presente invención son mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena larga con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C.

5 De acuerdo con la invención se utilizan de manera especialmente preferente lubricantes y/o agentes de desmoldeo del grupo de los ésteres, o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C con alcoholes saturados alifáticos o aminas con 2 de 40 átomos de C, así como sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con de 8 a 40 átomos de C.

10 Se prefiere muy especialmente al menos un lubricante y/o agentes de desmoldeo del grupo etilen-bis-estearilamida, estearato de calcio y dimontanato de etilenglicol.

En particular preferentemente se utiliza estearato de calcio [número CAS 1592-23-0] o etilen-bis-estearamida [número CAS 110-30-5].

15 En particular de manera especialmente preferente se utiliza etilen-bis-estearamida (Loxiol® EBS de Emery Oleochemicals).

20 Los **absorbentes de láser** que van a utilizarse preferentemente como componente H) se seleccionan preferentemente del grupo trióxido de antimonio, óxido de estaño, ortofosfato de zinc, titanato de bario, óxido de aluminio, hidroxifosfato de cobre, ortofosfato de cobre, disfosfato de potasio-cobre, hidróxido de cobre, óxido de estaño con antimonio, trióxido de bismuto y antraquinona. Se prefieren especialmente trióxido de antimonio y óxido de estaño con antimonio. Se prefiere muy especialmente trióxido de antimonio.

25 El absorbente de láser, en particular el trióxido de antimonio, puede utilizarse directamente como polvo o en forma de mezclas básicas. Las mezclas básicas preferidas son aquellas a base de poliamida o aquellas a base de tereftalato de polibutileno, polietileno, polipropileno, copolímero de polietilen-polipropileno, polietileno injertado con anhídrido de ácido maleico y/o polipropileno injertado con anhídrido de ácido maleico, pudiendo utilizarse los polímeros para la mezcla básica de trióxido de antimonio individualmente o mezclados. De manera especialmente muy preferente se utiliza trióxido de antimonio en forma de una mezcla básica basada en poliamida 6.

30 El absorbente de láser puede utilizarse individualmente o como mezcla de varios absorbentes de láser.

35 Los absorbentes de láser pueden absorber la luz de láser de una longitud de onda predeterminada. En la práctica esta longitud de onda se sitúa en el intervalo de 157 nm a 10,6 μm. Ejemplos para láseres de estas longitudes de onda se describen en el documento WO2009/003976 A1. Preferentemente se utiliza láseres Nd:YAG, con los que pueden realizarse longitudes de onda de 1064, 532, 355 y 266 nm, y láseres CO<sub>2</sub>.

En la realización preferida la presente invención se refiere a composiciones que contienen

40 A) poliamida 6 y/o poliamida 66,  
B) al menos un fosfonato de aluminio de la fórmula (III)  $Al_2(HPO_3)_3 \cdot (H_2O)_q$  con q en el intervalo de 0 a 4,  
C) dipentaeritritol y  
D) aluminio-tris(dietilfosfinato).

45 En la realización preferida la presente invención se refiere a composiciones que contienen

50 A) poliamida 6 y poliamida 66,  
B) al menos un fosfonato de aluminio de la fórmula (III)  $Al_2(HPO_3)_3 \cdot (H_2O)_q$  con q en el intervalo de 0 a 4,  
C) dipentaeritritol y  
D) aluminio-tris(dietilfosfinato).

En la realización preferida la presente invención se refiere a composiciones que contienen

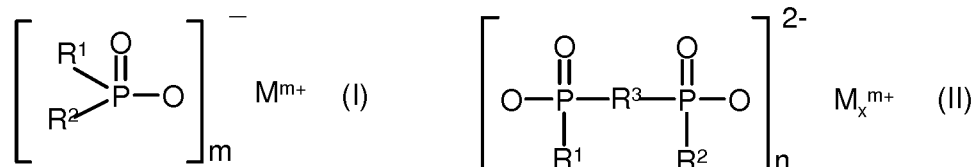
55 A) poliamida 6 y/o poliamida 66,  
B) al menos un fosfonato de aluminio de la fórmula (III)  $Al_2(HPO_3)_3 \cdot (H_2O)_q$  con q en el intervalo de 0 a 4,  
C) dipentaeritritol,  
D) aluminio-tris(dietilfosfinato) y  
E) al menos un termoestabilizador del grupo  
60 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-*terc*-butilfenol),  
1,6-hexanodiol-bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox® 259), tetraquis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol],  
N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-hidrocinaamida (Irganox® 1098) y  
bis (3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol (Irganox® 245).

65 En la realización preferida la presente invención se refiere a composiciones que contienen

- A) poliamida 6 y poliamida 66,  
 B) al menos un fosfonato de aluminio de la fórmula (III)  $Al_2(HPO_3)_3 \cdot (H_2O)_q$  con q en el intervalo de 0 a 4,  
 C) dipentaeritritol,  
 D) aluminio-tris(dietilfosfinato) y  
 E) N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-hidrocina-mida (Irganox® 1098).

### Procedimiento

La presente invención se refiere además a un procedimiento para mejorar la estabilidad térmica de composiciones basadas en PA6 y/o PA66 y productos que van a fabricarse a partir de estas, sin que a este respecto - en comparación con las composiciones correspondientes con estabilidad térmica mejorada de acuerdo con el estado de la técnica - se influya negativamente en la resistencia a la inflamabilidad en el ensayo UL94 según el método UL94V o las propiedades mecánicas iniciales, medidas en la tensión de rotura según la norma ISO527-1,-2 o medidas en la resistencia al choque según el ensayo Charpy (ISO179-1eU), al utilizarse al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico se utiliza combinada con al menos un alcohol polihídrico con al menos 3 grupos alcohol y un peso molecular por encima de 200 g/mol, utilizándose dipentaeritritol o tripentaeritritol, y con una o varias sales orgánicas del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una o varias sales del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



en la que

- $R^1, R^2$  son iguales o distintos y representan un alquilo  $C_1-C_6$  lineal o ramificado, y/o representan arilo  $C_6-C_{14}$ ,  
 $R^3$  representa alquileo  $C_1-C_{10}$  lineal o ramificado, arilo  $C_6-C_{10}$  o  $C_1-C_6$ -alquil- $C_6-C_{10}$ -arilo o  $C_6-C_{10}$ -aril- $C_1-C_6$ -alquileo,  
 M representa aluminio, zinc o titanio,  
 m representa un número entero de 1 a 4;  
 n representa un número entero de 1 a 3,  
 x representa 1 y 2,

en donde n, x y m en la fórmula (II) simultáneamente solo pueden adoptar tales números enteros de modo que la sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) en su conjunto no está cargada.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de productos, preferentemente de componentes electrónicos, de manera especialmente preferente de interruptores de corriente de defecto y de interruptores automáticos, de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con corrientes asignadas >16 A, en particular preferentemente de interruptores automáticos con corrientes asignadas >32 A, en particular de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con corrientes asignadas >64 A mediante utilización de las composiciones de acuerdo con la invención en el moldeo por inyección incluyendo el procedimiento especial GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectiles), en procedimientos de extrusión, incluyendo extrusión de perfiles, o en el moldeo por soplado.

Para la fabricación de estos productos los componentes individuales de las composiciones de acuerdo con la invención se mezclan inicialmente en al menos una herramienta de mezclado y esta mezcla que se presenta después como masa de moldeo se alimenta mediante al menos una salida de herramienta de mezclado al procesamiento subsiguiente directa, o se descarga como barra y mediante un granulador, preferentemente un cilindro portacuchillas en rotación, se corta en granulados a la longitud deseada, para ponerse a disposición para un procesamiento posterior.

Puesto que la mayoría de los procesadores necesitan plástico en forma de granulado, la granulación de las masas de moldeo que pueden obtenerse de las composiciones de acuerdo con la invención juega un papel esencial. En principio, se diferencia entre separación en caliente y en frío. Según el procesamiento, resultan de ello distintas formas de grano. En el caso de la separación en caliente, se obtiene el granulado en perlas o forma de grano lenticular que contiene las composiciones de acuerdo con la invención, en el caso de la separación en frío, el granulado se obtiene en formas cilíndricas o formas cúbicas. Las masas de moldeo que contienen composiciones de acuerdo con la invención en

forma de granulado se obtienen preferentemente por separación en frío.

El experto es libre de decidir las distintas herramientas de mezclado que va a utilizar que son adecuadas, para conseguir un resultado de mezcla óptimo en cuanto a una mezcla de los componentes en las masas de moldeo que pueden obtenerse de las composiciones de acuerdo con la invención. En el sentido de la presente invención, una extrusora es una herramienta de mezclado preferente. Las extrusoras preferentes son extrusoras de un solo husillo o extrusoras de doble husillo así como los subgrupos respectivos, de forma incluso más preferente extrusoras de un solo husillo convencionales, extrusoras de un solo husillo de acción de transporte, extrusoras de doble husillo contrarrotatorios o extrusoras de doble husillo corrotatorios. Estas son conocidas por experto en la materia por el documento Technische Thermoplaste 4. Polyamide, Editores: G. W. Becker y D. Braun, editorial Carl Hanser, 1998, p. 311-314 así como K. Brast, tesis doctoral "Verarbeitung von Langfaser-verstärkten Thermoplasten im direkten Plastifizier-/Pressverfahren", Universidad Técnica de Aquisgrán, 2001, p. 30 - 33.

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

Los procedimientos de acuerdo con la invención para la producción de productos por medio de extrusión o moldeo por inyección trabajan preferentemente a temperaturas de fusión en el intervalo de 230 a 330 °C, de manera especialmente preferente en temperaturas de fusión en el intervalo de 250 a 300 °C, así como dado el caso de manera preferente adicionalmente a presiones de como máximo 2500 bar, de manera especialmente preferente a presiones de como máximo 2000 bar, de manera especialmente preferente a presiones de como máximo 1500 bar y en particular preferentemente a presiones de como máximo 750 bar.

El procedimiento del moldeo por inyección se caracteriza porque la composición de acuerdo con la invención como masa de moldeo, 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 diferencia a este respecto las etapas de trabajo

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

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 herramienta 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 la composición que va a utilizarse de acuerdo con la invención como masa de moldeo, en particular en forma de granulados, dosificar, inyectar en al menos una cavidad y comprimir (debido a la contracción).

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 con ello se fabrica la pieza constructiva 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

El procedimiento especial de moldeo por inyección GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y técnica de inyección de proyectiles (PIT) son procedimientos de moldeo por inyección especializados para la fabricación de piezas de trabajo huecas. Una diferencia con el moldeo por inyección estándar consiste en una etapa de trabajo especial hacia el final de la fase de llenado de herramienta o tras un llenado parcial definido del molde de fundición. En la etapa de trabajo específica del procedimiento se inyecta un medio de proceso a través de un denominado inyector en el núcleo fundido de la prepieza para la formación de la cavidad. A este respecto se trata de gas - por regla general nitrógeno- en el caso de la inyección GIT y agua en el caso de la inyección WIT. En el caso de la inyección PIT se inyecta un proyectil en el núcleo fundido y en este trayecto se configura una cavidad.

A diferencia del moldeo por inyección, durante la extrusión se inserta una barra de plástico formada continua, que contiene la composición de acuerdo con la invención, en una extrusora, siendo la extrusora una máquina para producir piezas moldeadas termoplásticas. Se diferencia

- 5
- extrusoras de un solo husillo y extrusoras de doble husillo así como los subgrupos respectivos,
  - extrusoras de un solo husillo convencionales, extrusoras de un solo husillo de acción de transporte,
  - extrusoras de doble husillo contrarrotatorias y extrusoras de doble husillo corrotatorias.

10 Los perfiles en el sentido de la presente invención son piezas (constructivas), que a través de toda su longitud presentan una sección transversal idéntica. Pueden fabricarse en el procedimiento de extrusión de perfiles. Las etapas de procedimiento básicas del procedimiento de extrusión de perfiles:

- 15
1. Plastificar y proporcionar la masa fundida termoplástica en una extrusora,
  2. Extrusión de la hebra de masa fundida termoplástica mediante un manguito calibrador, que presenta la sección transversal del perfil que va a extruirse,
  3. Enfriar el perfil extruido en una mesa de calibración,
  4. Transporte adicional del perfil con una salida por detrás de la mesa de calibración,
  5. Tronzar el perfil previamente sin fin en una instalación de corte,
  6. Recoger los perfiles tronzados en una mesa de recogida.
- 20

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

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

30 Las etapas de procedimiento básicas del moldeo por soplado y extrusión estándar son de acuerdo con (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", editorial Carl Hanser, Múnich 2006, páginas 15 a 17):

- 35
1. Plastificar y proporcionar la masa fundida termoplástica en una extrusora,
  2. Desviar la masa fundida en un movimiento de flujo perpendicular hacia abajo y moldear una "preforma" de masa fundida en forma de tubo flexible,
  3. Rodear la preforma que cuelga libremente por un molde que está constituido por regla general por dos mitades, el molde para moldeo por soplado,
  4. Insertar una espiga de soplado o una (eventualmente varias) aguja(s) de soplado,)
  5. Soplar la preforma plástica hacia la pared enfriada del molde para moldeo por soplado, donde se enfría el plástico, se endurece y adopta la forma final de la pieza moldeada,
  6. Abrir el molde y desmoldar la pieza moldeada por soplado,
  7. Eliminar los "residuos de burbujas" separadas aplastando en los dos extremos de la pieza moldeada por soplado.
- 40

Pueden seguir otras etapas del procesamiento posterior.

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

50 En el moldeo por soplado y extrusión 3D, también denominado moldeo por soplado 3D, con el fin de evitar cordones de soldadura y reducir la pieza insertada de material una preforma adaptada en su diámetro a la sección transversal del artículo con dispositivos especiales se deforma y se manipula y entonces se introduce directamente en la cavidad de moldeo por soplado. El borde de compresión que queda se reduce por consiguiente a un mínimo en los extremos del artículo (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", editorial Carl Hanser, Múnich 2006, páginas 117-122).

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

60

### Uso

65 El objeto de la presente solicitud es también el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como masas de moldeo en el moldeo por inyección, incluyendo el procedimiento especial GIT (técnica de inyección de gas), WIT

(técnica de inyección de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectiles), en procedimientos de extrusión, incluyendo extrusión de perfiles, en el moldeo por soplado, de manera especialmente preferente moldeo por soplado y extrusión estándar, procedimiento de moldeo por soplado y extrusión 3D o procedimientos de moldeo por soplado y succión, para fabricar a partir de estos productos con estabilidad térmica de acuerdo con la invención.

5 La presente invención se refiere también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la fabricación de productos, pero también estructuras de compuesto y estructuras de compuesto sobremoldeadas, preferentemente componentes eléctricos, de manera especialmente preferente interruptores de corriente de defecto e interruptores automáticos, de manera muy especialmente preferente interruptores automáticos con corrientes asignadas >16 A, en particular preferentemente de interruptores automáticos con corrientes asignadas >32 A, en particular de manera muy especialmente preferente de interruptores automáticos con corrientes asignadas >64 A.

15 Los productos de acuerdo con la invención pueden utilizarse preferentemente en el sector automovilístico como para automóviles, camiones, aviones comerciales, en la aeronáutica y astronáutica, en el ferrocarril, en instalaciones industriales pero también para aparatos de jardín y domésticos, como hardware para ordenadores, en aparatos electrónicos manuales, en artículos de tiempo libre y aparatos deportivos, como componentes para maquinaria, en edificios, en instalaciones fotovoltaicas o en dispositivos mecánicos.

20 Las aplicaciones especiales en el jardín y el hogar son sin limitaciones lavadoras, lavavajillas, secadoras, frigoríficos, instalaciones de aire acondicionado, podadoras, calefacción, cajas de fusibles, instalaciones de alarma.

### Ejemplos

25 Como prueba de las mejoras de las propiedades descritas de acuerdo con la invención se elaboraron inicialmente mediante producción de compuestos composiciones de plástico correspondientes. Los componentes individuales de acuerdo con la **tabla II** se mezclan para ello en una extrusora de doble husillo (ZSK 25 máquina de producción de compuestos de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania)) a temperaturas entre 270 y 300 °C, se descargan como barra, se enfrían hasta conseguir la capacidad de granulado y se granulan. Después del secado (por regla general dos días a 80 °C en la estufa de secado al vacío) el procesamiento del granulado se ha realizado a 30 temperaturas en el intervalo de 270 a 290 °C para dar probetas normalizadas para los ensayos respectivos.

35 La resistencia a la inflamabilidad de los productos semielaborados de fibra-matriz se determinó según el método UL94V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", páginas 14 a 18 Northbrook 1998). Las probetas tenían las dimensiones 125 mm • 13 mm • 0,75 mm.

La tensión de rotura se ha obtenido a partir de un ensayo de tracción siguiendo la norma ISO527-1,-2 en tirantes según la norma ISO3167, tipo A, midiéndose o averiguándose en probetas en cada caso en estado recién inyectado.

40 Para determinar la tensión de rotura después del envejecimiento en aire caliente ("tensión de rotura [envejecida]") las barras para ensayos de tracción se almacenaron a 200 °C durante 45 días (1080h) en un horno de aire caliente Binder FP115 de la empresa Binder, Tuttlingen, Alemania y tras el enfriamiento a temperatura ambiente, como se describió anteriormente, se somete a ensayo.

45 La viscosidad de fusión se ha determinado siguiendo la norma ISO1133-1 a una temperatura de 270 °C y un peso de apoyo de 5 kg en el granulado, determinándose para evaluar la estabilidad térmica de la composición en cada caso los valores después de 5 min y después de 20min de tiempo de permanencia. El cociente del valor después de 20 min y el valor después de 5 min ("cociente de MVR") se contempla a este respecto, como se ha descrito al principio, como medida para la estabilidad térmica de la composición a temperaturas por encima del punto de fusión. En un cociente de 1 la viscosidad de fusión después de 5 min y después de 20 min es invariable, lo que corresponde a una estabilidad 50 térmica alta. Cuanto más alejado se sitúe el cociente por encima de 1, más inestable es la composición en estas condiciones.

55 La resistencia al choque se obtuvo según el ensayo Charpy siguiendo la norma ISO179-1 eU en probetas de dimensiones 80 mm • 10 mm • 4 mm

En los ensayos se han empleado:

componente A/1	poliamida 66 (Ultramid® A27E de la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania)
Componente A/2:	poliamida 6 (Durethan® B26, Fa. Lanxess Alemania GmbH, Colonia, Alemania)
Componente B/1:	Se ha preparado fosfonato de aluminio secundario según el documento WO 2013/083247 A1, Ejemplo 2
Componente C/1:	dipentaeritritol [número CAS 126-58-9] (Di-Penta 93 de la empresa Perstorp Speciality Chemicals AB, Perstorp, Suecia)
Componente D/1:	aluminio-tris(dietilfosfinato), [número CAS 225789-38-8] (Exolit® OP1230 de la empresa Clariant SE, Muttenz, Suiza)

Componente E/1): termostabilizador Irganox® 1098, empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania  
 Componente F/1: Fibras de vidrio cortadas CS 7928 de la empresa Lanxess Alemania GmbH, Colonia, Alemania [diámetro de fibra medio 11 µm, longitud de fibra media 4,5 mm, vidrio E]  
 componente H/1): etilen-bis-estearamida [número de CAS 110-30-5] como Loxiol® EBS de Emery Oleochemicals

**Tabla II**

Componente		Ejempl o 1	Compar ación 1
A/1	[% en peso]	35,2	36,2
A/2	[% en peso]	15	15
B/1	[% en peso]	6	6
C/1	[% en peso]	1	
D/1	[% en peso]	12	12
E/1	[% en peso]	0,5	0,5
F/1	[% en peso]	30	30
H/1	[% en peso]	0,3	0,3
UL94	[Clase]	V-0	V-1
tensión de rotura	[MPa]	138	129
tensión de rotura [envejecida]	[MPa]	110	95
tensión de rotura: Conservación después de envejecimiento	[%]	<b>80</b>	<b>74</b>
Resistencia al choque Charpy	[kJ/m²]	59	57
MVR 270 °C/5 kg 5min	[cm³/10min]	27,7	23,1
MVR 270 °C/5 kg 20min	[cm³/10min]	31,5	34,6
cociente MVR 20min / MVR 5min		<b>1,1</b>	<b>1,5</b>

Datos de los componentes en % en peso con respecto a la masa de moldeo total.

5

El ejemplo de acuerdo con la invención en la **tabla II** muestra que la combinación de acuerdo con la invención con componente C/1 llevó a una mejora clara de la estabilidad térmica y en concreto tanto en un almacenamiento de varios días a temperaturas por debajo del punto de fusión de las poliamidas utilizadas, como en un esfuerzo breve a temperaturas por encima del punto de fusión de las poliamidas utilizadas. La adición del componente C/1 en combinación con el componente B/1 a este respecto no ha llevado ni a una disminución de las propiedades mecánicas iniciales, en este caso la tensión de rotura, ni a una disminución de la resistencia a la inflamabilidad, habiéndose alcanzado con una clasificación UL94 V-0 en el ejemplo 1 frente a V-1 en la comparación 1 incluso una mejora de la resistencia a la inflamabilidad. En este sentido cabe resaltar que con el ejemplo de acuerdo con la invención 1 pudo realizarse una clasificación UL94 V-0 incluso sin utilizar borato de zinc.

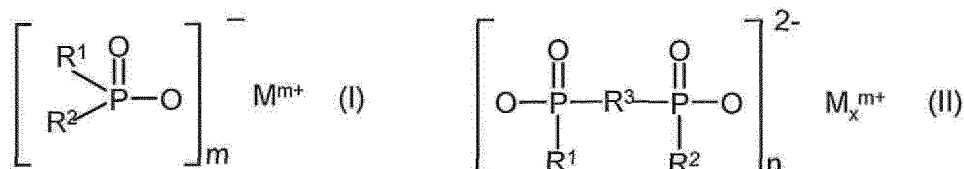
10

## REIVINDICACIONES

## 1. Composiciones que contienen

- 5 A) poliamida 6 y/o poliamida 66,  
 B) al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico,  
 C) al menos un alcohol polihídrico con al menos 3 grupos alcohol y un peso molecular por encima de 200 g/mol,  
 D) una o varias sales orgánicas del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una o varias sales del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,

10



en las que

- 15  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  son iguales o distintos y representan un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado, y/o arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ ,  
 $\text{R}^3$  representa alquileno  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  lineal o ramificado, arileno  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  o  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquil- $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -arileno o  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -aril- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquileno,  
 M representa aluminio, zinc o titanio,  
 m representa un número entero de 1 a 4;  
 20 n representa un número entero de 1 a 3,  
 x representa 1 y 2,

en donde n, x y m en la fórmula (II) simultáneamente solo pueden adoptar aquellos números enteros tales que la sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) en su conjunto no esté cargada y como componente C) se utilizan dipentaeritritol o tripentaeritritol, y por 100 partes en masa del componente A), de 1 a 40 partes en masa del componente B), de 0,1 a 15 partes en masa del componente C) y de 5 a 150 partes en masa del componente D).

25

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** el porcentaje de masa del componente B) con respecto a la suma de los porcentajes de masa del componente B) y del componente D) es superior al 10 %.

30

3. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** adicionalmente a los componentes A) a D) y también E) contienen al menos un termoestabilizador del grupo de los fenoles inhibidos estéricamente.

35

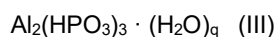
4. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** adicionalmente a los componentes A) a E) o en lugar de E) también F) contienen fibras de vidrio.

40

5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** adicionalmente a los componentes A) a F) o en lugar de E) y/o F) también G) contienen al menos un material de relleno o un material de refuerzo distinto del componente E).

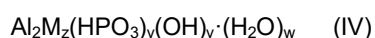
45

6. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** para el componente B) se utiliza al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico seleccionada del grupo fosfonato de aluminio primario  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$ , fosfonato de aluminio básico  $[\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  con x en el intervalo de 2,27 a 1 y n en el intervalo de 0 a 4,



50

con q en el intervalo de 0 a 4, en particular tetrahidrato de fosfonato de aluminio  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  o fosfonato de aluminio secundario  $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$ ,



55

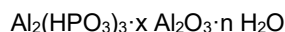
en donde M significa ión o iones de metales alcalinos y z se sitúa en el intervalo de 0,01 a 1,5, y en el intervalo de 2,63 - 3,5, v en el intervalo de 0 a 2 y w en el intervalo de 0 a 4, y





en donde u se sitúa en el intervalo de 2 a 2,99, t en el intervalo de 2 a 0,01 y s en el intervalo de 0 a 4, en donde en la fórmula (IV) z, y y v, así como en la fórmula (V) u y t solo pueden adoptar aquellos números enteros tales que la sal de aluminio correspondiente del ácido fosfónico en su conjunto no esté cargada.

- 5 7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** para el componente B) se utiliza al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico seleccionada del grupo  
 fosfonato de aluminio primario  $[Al(H_2PO_3)_3]$ ,  
 fosfonato de aluminio secundario  $[Al_2(HPO_3)_3]$ ,  
 fosfonato de aluminio básico  $[Al(OH)H_2PO_3]_2 \cdot 2H_2O$ ,  
 10 tetrahidrato de fosfonato de aluminio  $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4H_2O]$  y



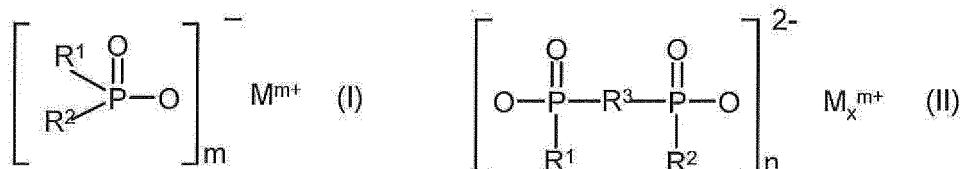
con x en el intervalo de 2,27 a 1 y n en el intervalo de 0 a 4.

- 15 8. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas por que** M en las fórmulas (I) o (II) representa aluminio.

- 20 9. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas por que**  $R^1$  y  $R^2$  en las fórmulas (I) y (II) son iguales o diferentes y significan  $C_1$ - $C_6$ -alquilo, lineal o ramificado y/o fenilo.

- 25 10. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas por que**  $R^3$  en la fórmula (II) representa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, *terc*-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno, fenileno, naftileno, metil-fenileno, etilfenileno, *terc*-butilfenileno, metilnaftileno, etilnaftileno, *terc*-butilnaftileno, fenilmetileno, feniletileno, fenilpropileno o fenilbutileno.

- 30 11. Procedimiento para mejorar la estabilidad térmica de composiciones basadas en PA6 y/o PA66 y productos que van a fabricarse a partir de estas, **caracterizado por que** se utiliza al menos una sal de aluminio del ácido fosfónico combinada con al menos un alcohol polihídrico con al menos 3 grupos alcohol y un peso molecular por encima de 200 g/mol y con una o varias sales orgánicas del ácido fosfónico de la fórmula (I) y/o una o varias sales del ácido difosfónico de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



35 en las que

- 40  $R^1$ ,  $R^2$  son iguales o distintos y representan un alquilo  $C_1$ - $C_6$  lineal o ramificado, y/o arilo  $C_6$ - $C_{14}$ ,  
 $R^3$  representa alquileno  $C_1$ - $C_{10}$  lineal o ramificado, arileno  $C_6$ - $C_{10}$  o  $C_1$ - $C_6$ -alquil- $C_6$ - $C_{10}$ -arileno o  $C_6$ - $C_{10}$ aril- $C_1$ - $C_6$ -alquileno,  
 M representa aluminio, zinc o titanio,  
 m representa un número entero de 1 a 4;  
 n representa un número entero de 1 a 3,  
 45 x representa 1 y 2,

en donde n, x y m en la fórmula (II) simultáneamente solo pueden adoptar aquellos números enteros tales que la sal del ácido difosfónico de la fórmula (II) en su conjunto no esté cargada, y como componente C) se utilizan dipentaeritritol o tripentaeritritol, y por 100 partes en masa del componente A), de 1 a 40 partes en masa del componente B), de 0,1 a 15 partes en masa del componente C) y de 5 a 150 partes en masa del componente D).

- 50 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** la utilización se realiza en el moldeo por inyección incluyendo los procedimientos especiales de técnica de inyección de gas, técnica de inyección de agua y técnica de inyección de proyectiles, en procedimientos de extrusión, incluyendo extrusión de perfiles, o en el moldeo por soplado.

- 55 13. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de productos, preferentemente de componentes electrónicos.