

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 879 370**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2019 E 19151414 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.06.2021 EP 3514198**

54 Título: **Fibras de vidrio HR en piezas de construcción oscilantes**

30 Prioridad:

15.01.2018 EP 18151577

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

22.11.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JOACHIMI, DETLEV;
LINDER, THOMAS;
THEILER, STEFAN;
KÜBLER, MICHAEL y
BRANDT, MARCEL**

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 2 879 370 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

Fibras de vidrio HR en piezas de construcción oscilantes

5 La presente invención se refiere al uso de fibras de vidrio HR para la mejora de la resistencia funcional de piezas de construcción oscilantes a base de poliamida 6 (PA 6), preferentemente aquellas en automóviles, en particular aquellas piezas de construcción oscilantes en el compartimento del motor de automóviles con motor de combustión.

10 La resistencia a la fatiga por vibración es un término del conocimiento de los materiales y designa el comportamiento de deformación y mal funcionamiento de materiales con sollicitación cíclica. Los productos que están expuestos durante espacios de tiempo más largos a una sollicitación cíclica se denominan piezas de construcción oscilantes. La resistencia a la fatiga por vibración que va a determinarse en tales piezas de construcción oscilantes no puede confundirse con una absorción de oscilación. Más bien se estudia la resistencia a la fatiga por vibración de piezas de construcción o elementos de unión, por ejemplo tornillos, en el denominado ensayo de fatiga según Wöhler, de cuyos resultados resulta la denominada curva de Wöhler. Los criterios de un dimensionamiento de pieza de construcción funcionalmente resistente son la obtención de una vida útil requerida, la fiabilidad de los componentes de una construcción o bien de todo el sistema y la seguridad de que una pieza de construcción no falle antes de alcanzar la vida útil de dimensionamiento.

20 La curva de Wöhler se divide en las zonas de resistencia a la fatiga por vibración de corta duración (sollicitaciones elastoplásticas con proporción plástica mayor, con una vida útil de hasta $5 \cdot 10^4$ ciclos de oscilación), resistencia para un tiempo limitado (sollicitaciones elastoplásticas, con una vida útil en el intervalo de $5 \cdot 10^4$ a $5 \cdot 10^6$ ciclos de oscilación) y la denominada resistencia a la carga de rotura (sollicitaciones macroscópicamente elásticas, microscópicamente plásticas con vidas útiles superiores a $5 \cdot 10^6$ ciclos de oscilación) (véase: C.M. Sonsino, MP Materialprüfung, 50 (2008), fascículo 1/2, pág. 77 - 90, Carl-Hanser-Verlag).

25 La resistencia para un tiempo limitado o bien resistencia funcional así como resistencia a la carga de rotura tienen una gran influencia sobre el diseño, la selección de material así como el dimensionamiento de piezas de construcción oscilantes. Para el funcionamiento seguro de una pieza de construcción oscilante deben soportarse todas las sollicitaciones que actúan sobre estas en la práctica y durante todo su tiempo de vida - cuando sea posible - sin daño permanente mediante esto.

30 A diferencia de una carga estática, para cuya determinación se determinan valores característicos de material tal como límite de estricción o la resistencia a la tracción en un ensayo de tracción, se somete la pieza de construcción oscilante que va a someterse a ensayo a variaciones de carga para la determinación de la sollicitación dinámica. A este respecto disminuye la tensión admisible en el material usado para la fabricación de la pieza de construcción oscilante: Una rotura puede producirse aunque no se haya alcanzado aún la resistencia a la tracción y con frecuencia incluso sin que se haya abandonado la zona lineal-elástica del diagrama de tensión-alargamiento. Un tornillo, que sirve por ejemplo para la fijación de un tubo de escape a un vehículo, puede romperse debido a la carga oscilante del movimiento del vehículo, aunque no se haya conseguido el verdadero límite elástico. Este efecto puede reforzarse aún mediante la corrosión y/o modificaciones de temperatura.

35 Las sollicitaciones dinámicas se interpretan por regla general como oscilaciones. Para la construcción y dimensionamiento de una pieza de construcción, que está sujeta a una carga oscilante, debe conocerse cuánto cambio de carga soporta antes de que llegue a la rotura. Esta propiedad se somete a estudio en el ensayo de fatiga según Wöhler, que se ha normalizado según la norma ISO13003:2003. Para ello se cargan las probetas con pulsadores de alta frecuencia de manera cíclica, en la mayoría de los casos con una función de sollicitación-tiempo sinusoidal. La sollicitación puede producirse en este sentido dependiendo de la realización del ensayo mediante carga por tracción/compresión, flexión, torsión o empuje con fuerza transversal. Las amplitudes de carga así como la relación de tensión de baja carga con respecto a carga máxima (el denominado grado de reposo) son constantes. El ensayo se desarrolla hasta que se produce un fallo definido (rotura, grieta), o se alcanza un número de ciclo de oscilación límite determinado.

40 El número de cambio de carga máximo para una determinada amplitud de carga puede leerse a partir del diagrama de Wöhler. Éste depende de las propiedades del material (que se solidifica cíclicamente/que se ablanda cíclicamente), la fuerza o bien la tensión que resulta de esto y el tipo de carga (carga por presión pulsante, carga por tracción pulsante o carga variable). Con igual amplitud de desviación, una carga variable daña de la manera más fuerte una pieza de construcción.

45 Para la determinación de la línea de Wöhler se someten a prueba distintas probetas para determinar distintos niveles de carga. Cada ensayo de fatiga según Wöhler se desarrolla hasta que se produce un fallo definido de la muestra (rotura, grieta), o se haya soportado un número determinado de oscilaciones (también número de ciclos de oscilación límite). Para cada ensayo de fatiga según Wöhler son constantes la tensión media, tensión máxima y tensión mínima de la sollicitación cíclica. Entre los ensayos de la misma línea de Wöhler se varía o bien sólo la tensión media o sólo la relación entre tensión máxima y mínima.

Habitualmente se representa en el diagrama de Wöhler (**Fig.1**) la amplitud de tensión nominal S_a lineal o logarítmicamente con respecto al número de ciclos de oscilación soportable, representado logarítmicamente. Al trazado de curva que resulta se le denomina curva de Wöhler. Ya que la zona de la resistencia para tiempo limitado en representación doblemente logarítmica representa una recta, se ha establecido también el término línea de Wöhler.

5 Si se considera una curva de Wöhler a modo de ejemplo en la **Fig.1** (fuente: <https://de.wikipedia.org/wiki/Schwingfestigkeit>), entonces se encuentran tres zonas distintas del grafeno, que se denominan resistencia de corta duración **K**, resistencia para tiempo limitado **Z** y resistencia a la carga de rotura **D**:

10 **K** es en el ejemplo de la **Fig.1** la zona de la resistencia de corta duración por debajo de aprox. 10^4 a 10^5 ciclos de oscilación. Este tipo de fatiga se produce con altas amplitudes de estricción plásticas, que conducen a fallo temprano. Con una carga que conduce dentro de un cuarto de ciclo de oscilación a la rotura, se habla de la resistencia estática, que también se determina en el ensayo de tracción. Para aplicaciones técnicas tiene únicamente una baja importancia la zona de la resistencia de corta duración.

15 **Z** es en el ejemplo de la **Fig.1** la zona de la resistencia para tiempo limitado o bien resistencia a la fatiga, también resistencia funcional entre 10^4 y dependiendo del material aproximadamente $2 \cdot 10^6$ ciclos de oscilación, en la que la curva de Wöhler discurre casi recta con representación doblemente logarítmica.

20 **D** es en el ejemplo de la **Fig.1** la zona siguiente de la denominada resistencia a la carga de rotura o bien límite de resistencia a la fatiga por vibraciones. Sin embargo es controvertido si hay generalmente una resistencia a la carga de rotura real, o si se llega al fallo con números de ciclo de carga muy altos también con cargas muy bajas. Dado que no existe una resistencia a la carga de rotura verdadera, se designa en la mayoría de los casos la amplitud soportable en 10^8 cambios de carga como la resistencia a la carga de rotura. Si una pieza de construcción está sujeta a corrosión continua o a temperaturas muy elevadas, entonces ya no puede esperarse una resistencia la carga de rotura.

25 Con frecuencia, una pieza de construcción o un grupo de construcción no se diseña de manera resistente a la carga de rotura, sino de manera resistente funcionalmente. A este respecto se encuentra en la zona de la resistencia para tiempo limitado, donde entre la resistencia a la tracción y la resistencia a la carga de rotura se soporta sólo un número determinado de cambios de carga. El número de ciclos de oscilación soportados de una pieza de construcción con carga en funcionamiento (amplitudes de carga variables) hasta el fallo puede predecirse en el contexto de la exactitud estadística con ayuda de la línea de Wöhler. Para ello se usan los métodos de la acumulación de defectos lineal según *Palmgren, Langer y Miner*. Al mismo tiempo se usan comprobaciones experimentales de manera intensa, para verificar los resultados computacionales. La resistencia funcional se usa actualmente en casi todos los campos de la técnica con el fin de la construcción ligera.

30 Las piezas de construcción que no son resistentes a la carga de rotura, sino resistentes funcionalmente, requieren menos material y tienen por tanto una masa más baja. Un vehículo más ligero tiene por ejemplo un consumo de combustible más bajo, una estructura más ligera y permite una carga útil más alta.

35 Ocasionalmente sirve el diseño resistente funcionalmente también para el cumplimiento de la función, ya que los aviones resistentes a la carga de rotura no podrían volar puesto que serían demasiado pesados.

40 En la consideración de la resistencia funcional discurren en la realidad también cargas a modo de choque y golpe así como condiciones ambiente tal como temperatura, presión, corrosión, desprendimiento de piedras, precipitación, deformación plástica y envejecimiento del material. Normalmente se diseña una pieza de construcción resistente funcionalmente sólo hasta una determinada amplitud de oscilación o choque y debe fallar tras la superación de esta carga límite. Idealmente falla una pieza de construcción relevante de la seguridad únicamente mediante deformación y no por rotura, para garantizar una seguridad residual y reducir un riesgo de accidente. Así los acontecimientos especiales tal como accidentes desempeñan en la comprobación de piezas de construcción una gran papel, dado que estas sollicitaciones de la pieza de construcción resistente funcionalmente deben soportarse sin daños.

45 La dispersión de los resultados de medición de los ensayos de fatiga según Wöhler es llamativamente grande. Ésta resulta sólo de manera insignificante de insuficiencias de los ensayos, sino más bien de propiedades de material divergentes dentro de las piezas de construcción. La dispersión de los resultados de medición obedece la teoría de valor extremo de *W. Weibull* y *E. J. Gumbel* y concretamente de la distribución de las resistencias más pequeñas de los elementos volumétricos (distribución de Weibull). De la teoría de valor extremo resulta también la influencia de tamaño estadística: piezas de construcción pequeñas tienen en promedio una resistencia a la carga de rotura más grande que las grandes de material idéntico. En el contexto de los estudios para la presente invención se realizaron por tanto todos los estudios de probetas normalizadas en forma de barras para ensayos de tracción de acuerdo con la norma EN ISO 527-2 en estado recién moldeado.

50 Las piezas de construcción que van a diseñarse de manera resistente a la fatiga por vibraciones se encuentran en todas partes allí donde se produce sollicitación cíclica. Preferentemente se exponen:

- 65 • conducciones de aire, en particular módulos de aspiración, sistemas de aire de carga, circuito de aceite en motores, en particular carcasa del filtro de aceite, circuito de refrigeración de motores, en particular tubos de agua de

refrigeración, depósitos de compensación, carcasas de bombas y ruedas de aletas, activados mediante presión interna pulsante;

- 5 • motores, en particular tubos de aspiración de aire, cubetas de aceite, soportes de motor, puentes de transmisión, activados mediante excitación de oscilación;
- barras de biela, extremos delanteros, soportes de equipamiento electrónico, soportes de batería, así como diversos soportes posicionados en vehículos, activados mediante excitación de oscilación debido a carriles desiguales;
- 10 • forros, en particular forros de muebles, cerraduras de puerta, frenos de estacionamiento, artículos de deporte, activados mediante movimientos repetitivos;
- electrodomésticos, en particular máquinas de cocina, lavadoras, secadoras, aspiradoras, herramientas eléctricas, perforadoras, martillos perforadores etc., activados mediante excitación de oscilación de los motores que activan estas máquinas.

Así describe el documento DE 10 2008 004 335 A1 por ejemplo un dispositivo de accionamiento por oscilación para un pelador, en el que un elemento de accionamiento giratorio acciona directamente o indirectamente una pieza de construcción oscilante para dar un movimiento de oscilación. El documento DE 10 2012 021 872 A1 divulga a su vez un dispositivo para la realización de una prueba de vibración de un vehículo, en particular de un automóvil, que comprende una placa base, un excitador de oscilación apoyado sobre la placa base con una pieza de construcción oscilante que puede accionarse para dar una oscilación vertical.

Además se conoce por el documento DE 10 2016 115 812 A1 un martillo perforador, en el que una pieza de construcción oscilante está unida con un cuerpo giratorio, que oscila en dirección axial mediante el giro del cuerpo giratorio. Las herramientas eléctricas (herramientas accionadas) o herramientas de impacto (herramientas de percusión) con piezas de construcción oscilantes incorporadas se conocen por los documentos EP 2 143 530 B1, EP 2 529 892 B1 y EP 2540448 B1.

Por el documento JPH 11 152 062 A2 se conoce un extremo delantero de automóvil con "propiedades de vibración excelentes" a base de un termoplástico cargado con del 15 al 50 % en peso de fibras de vidrio, presentando las fibras de vidrio una longitud promedio de 1 a 20 mm y proponiéndose como termoplásticos a base de poliolefina, policarbonato, poliestercarbonato, poliéster, en particular poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de butileno), poliamida, o mezclas de los termoplásticos mencionados. Sin embargo no se encuentra ninguna declaración con respecto a la resistencia funcional o bien resistencia a la fatiga por vibración del extremo delantero. Una unión conservable y resistente a la fatiga por vibración para la fijación de un módulo de acelerador en la carrocería de un automóvil se conoce por el documento DE 198 57 225 A1.

La reducción de los valores límite de CO₂ así como el aumento del precio de combustible y la capacidad de reciclaje requieren en particular en la industria del automóvil desde hace algún tiempo innovaciones en cuanto a la eficacia de los vehículos, de un consumo reducido de combustible y de los materiales usados. La aplicación de conceptos de construcción ligera es a este respecto una medida básica económica, para la que se requieren materiales de construcción ligera nuevos y optimizados. Del grupo de los plásticos es la poliamida reforzada con fibras de vidrio cortas un material usado con frecuencia.

Mediante la adición de fibras de vidrio a materiales termoplásticos se consigue un aumento de las rigideces y resistencias con reducción simultánea de la tendencia al deslizamiento. La densidad se eleva mediante adición de fibras de vidrio en comparación con material de termoplástico puro sólo insignificadamente y la fabricación en grandes series económica en el proceso de moldeo por inyección, que permite una gran libertad de configuración y un alta medida de integración de función, sigue siendo posible. Las modificaciones químicas de los termoplásticos producen además una optimización de propiedades químicas, térmicas y mecánicas del material compuesto que puede obtenerse de esta manera.

Debido a su amplio espectro de uso se usan como termoplástico preferentemente poliamidas, en particular poliamidas parcialmente cristalinas, con frecuencia como materiales para la fabricación de piezas de construcción, que durante su vida útil están expuestas a altas cargas dinámicas durante un espacio de tiempo más largo. El fallo cíclico-dinámico de productos a base de poliamida durante un espacio de tiempo más largo no puede impedirse generalmente mediante selección adecuada de aditivos, sino sólo retrasarse temporalmente.

Partiendo del estado de la técnica descrito anteriormente, el objetivo de la presente invención consistía en mejorar la resistencia funcional de piezas de construcción oscilantes a base de poliamida 6 acabadas de manera termoestable, preferentemente de piezas de construcción oscilantes en automóviles, mediante la facilitación de composiciones de poliamida optimizadas, en donde los estudios de las composiciones de probetas fabricadas de acuerdo con la norma ISO 294-3 por medio de moldeo por inyección en forma de barras para ensayo de tracción del tipo 1A de acuerdo con la norma EN ISO 527-2 en el estado recién moldeado se caracterizan por capacidad de carga duradera cíclica-dinámica especialmente alta con números de cambio de carga altos y al mismo tiempo alta carga admisible mediante

fuerzas de tracción, consiguiéndose en el ensayo de fatiga según Wöhler a una temperatura de 120 °C con una carga máxima de 60 MPa al menos un número de cambios de carga $> 400 \cdot e^{0,11 \cdot \text{contenido de fibras de vidrio en \% en masa}}$, sin que se produzcan inconvenientes en la termoestabilidad de las piezas de construcción oscilantes.

5 Invención

La solución para el objetivo y objeto de la presente invención es el uso de composiciones que contienen por

A) 100 partes en masa de poliamida 6,

B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 9,5 a 10,5 μm (10 \pm 0,5 μm) y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador, y

C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn,

para aumentar la resistencia funcional de piezas de construcción oscilantes, preferentemente de piezas de construcción oscilantes en automóviles, en particular tales piezas de construcción oscilantes en el compartimento del motor de vehículos con motor de combustión, con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y de que las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 \pm 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

Para la clarificación se menciona que las indicaciones de longitud y diámetro para el componente B) se determinaron en el contexto de la presente invención en la fibra de partida, tal como se recurren para la preparación de composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención. En particular las longitudes del componente B) pueden estar desplazadas en la pieza de construcción oscilante como consecuencia de la acción de fuerzas mecánicas durante la preparación de mezcla, moldeo por inyección, moldeo por soplado o extrusión hacia longitudes promedio más cortas. Para la clarificación se menciona además que todas las definiciones y parámetros expuestos por el contexto de la invención, mencionados en general o en intervalos de preferencia están comprendidos en combinaciones discrecionales. Las normas citadas se aplican en la versión vigente en la fecha de presentación de la presente solicitud, a no ser que se indique lo contrario.

40 Definiciones de términos

Los términos usados en la presente descripción "sobre", "con" o "aproximadamente" deben significar que la magnitud o el valor mencionado tras esto puede ser el valor concreto o un valor aproximadamente igual. La expresión debe mediar que valores similares conduzcan a resultados o efectos equivalentes de acuerdo con la invención y se comprenden conjuntamente por la invención.

Acabado de manera termoestable significa en el sentido de la presente invención la adición del componente C) de manera que las piezas de construcción oscilantes de la presente invención soportan sin daños temperaturas de hasta 140 °C durante al menos un espacio de tiempo de 3000 h.

La caracterización de las poliamidas usada en el contexto de la presente solicitud corresponde a la norma internacional, indicando la(s) primera(s) cifra(s) el número de átomos de C de la diamina de partida y la(s) última(s) cifra(s) el número de átomos de C del ácido dicarboxílico. Si se indica sólo un número tal como en el caso de la PA 6, entonces esto significa que se ha partido de un ácido α,ω -aminocarboxílico o bien de la lactama derivada del mismo, en el caso de la PA 6 por tanto de la ϵ -caprolactama; por lo demás se remiten a la norma DIN EN ISO 16396-1:2015-05.

La preparación de composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención para la preparación de masas moldeables que van a usarse en el moldeo por inyección, en la extrusión o para el moldeo por soplado se realiza mediante mezclado de los componentes A), B) y C) individuales así como dado el caso otros componentes en al menos una unidad de mezclado, preferentemente una combinadora, de manera especialmente preferente una extrusora de doble árbol que giran en el mismo sentido. Mediante este proceso de mezclado, designado también como preparación de mezcla, se obtienen masas moldeables como productos intermedios, que se facilitan en forma de polvos, granulados o en forma de hebras a otro procesamiento. Estas masas moldeables - también denominadas masas moldeables termoplásticas - pueden constar o bien exclusivamente de los componentes A), B) y C), o contienen dado el caso otros componentes.

Realizaciones preferentes de la invención

Preferentemente, la presente invención se refiere al uso de acuerdo con la invención de composiciones que contienen por

A) 100 partes en masa de poliamida 6,

B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10 +/-0,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador,

C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn, y

D) de 0,05 a 1,0 partes en masa al menos de un agente de desmoldeo,

con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

Preferentemente, la presente invención se refiere al uso de acuerdo con la invención de composiciones que contienen por

A) 100 partes en masa de poliamida 6,

B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10 +/-0,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador,

C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn, y

E) de 0,01 a 5,0 partes en masa al menos de un aditivo del grupo de estabilizadores UV, pigmentos, colorantes, cargas distintas de B) y agentes de nucleación,

con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

Preferentemente, la presente invención se refiere al uso de acuerdo con la invención de composiciones que contienen por

A) 100 partes en masa de poliamida 6,

B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10 +/-0,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador,

C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn,

D) de 0,05 a 1,0 partes en masa al menos de un agente de desmoldeo, y

E) de 0,01 a 5,0 partes en masa al menos de un aditivo del grupo de estabilizadores UV, pigmentos, colorantes, cargas distintas de B) y agentes de nucleación,

con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

La invención se refiere también a un procedimiento para el aumento de la resistencia funcional de piezas de construcción oscilantes a base de poliamida 6, preferentemente de piezas de construcción oscilantes en automóviles, en particular de piezas de construcción oscilantes en el compartimento del motor de vehículos, usándose para su preparación composiciones que contienen por

A) 100 partes en masa de poliamida 6

B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10 +/-0,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador, y

C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn,

en el moldeo por inyección, en la extrusión o en el moldeo por soplado, en particular en moldeo por inyección, con la condición de que las composiciones no contengan más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

Componente A)

Preferentemente se usa como componente A) poliamida 6 con una viscosidad en solución relativa en m-cresol en el intervalo de 2,0 a 4,0. En particular preferentemente se usa poliamida 6 con una viscosidad en solución relativa en m-cresol en el intervalo de 2,3 - 3,1.

En el procedimiento para la determinación de la viscosidad en solución relativa se miden los tiempos de recorrido de un polímero disuelto por un viscosímetro Ubbelohde, para determinar a continuación la diferencia de viscosidad entre la solución de polímero y su disolvente, en este caso m-cresol (solución al 1 %). Las normas aplicables son DIN 51562; DIN EN ISO 1628 o normas correspondientes. La medición de la viscosidad en el contexto de la presente invención se realiza en ácido sulfúrico con un viscosímetro Ubbelohde según la norma DIN 51562 parte 1, con el capilar II a 25 °C (± 0,02 °C).

Preferentemente, la poliamida 6 que va a usarse como componente A) presenta de 35 a 60 miliequivalentes de grupos terminales amino/1 kg de PA y de 35 a 60 miliequivalentes de grupos terminales ácido/1 kg de PA, de manera especialmente preferente de 35 a 60 miliequivalentes de grupos terminales amino/1 kg de PA y de 35 a 55 miliequivalentes de grupos terminales ácido/1 kg de PA, en donde PA representa poliamida. La determinación de los grupos terminales amino se realiza en el contexto de la presente invención de acuerdo con el método: G.B. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 69, 635, 1947. La poliamida 6 que va a usarse como componente A) [n.º CAS 25038-54-4] puede obtenerse por ejemplo por Lanxess Deutschland GmbH, Köln con la denominación Durethan® B29.

Componente B)

Preferentemente se usa el componente B) en cantidades en el intervalo de 85 a 160 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente A). Como componente B) se usan fibras de vidrio HR (=hydrolysis resistant, resistentes a la hidrólisis) [n.º CAS 65997-17-3] de vidrio E de acuerdo con la norma DIN 1259. Las fibras de vidrio E tienen de acuerdo con el folleto **Glasfasern, Herstellung und Eigenschaften, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch, ed. 01 2003**, un contenido en SiO₂ del 53-55 %, Al₂O₃ del 14-15 %, B₂O₃ del 6-8 %, CaO del 17-22 %, MgO <5 %, K₂O/Na₂O <1 %, en donde otras fuentes de estos valores divergen algo. En cada caso se caracteriza el vidrio E por un contenido alcalino muy bajo <1 % de Na₂O/K₂O. Otras características del vidrio E son normalmente una densidad en el intervalo de 2,59 a 2,62 kg/dm³, un alargamiento de rotura en el intervalo del 3,5 al 4 % así como un módulo de elasticidad de 73 GPa. Preferentemente, estas fibras de vidrio HR que van a usarse como

componente B) de vidrio E se usan en compuestos de plástico que están en contacto con mezclas de glicol-agua a altas temperaturas, en donde el experto entiende por altas temperaturas en este contexto aquellas en el intervalo de temperaturas de funcionamiento de agua de refrigeración de motores de combustión, o sea en el intervalo de 120 a 135 °C. Tales fibras de vidrio HR de vidrio E presentan normalmente un revestimiento/acabado. En particular, las fibras de vidrio HR de este tipo están dotadas de un acabado a base de un organosilano, para garantizar la estabilidad frente a la hidrólisis. A modo de ejemplo, las fibras de vidrio HR se han descrito en los documentos US 6.139.958, US 6.183.637, US 6.207.737, US 6.846.855, US 7.419.721 y US 7.732.047 cuyo contenido se comprende en su totalidad por la presente solicitud.

Las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) de acuerdo con la invención de vidrio E están caracterizadas por que se moldean por inyección con poliamida 66 en una cantidad de 43 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

En particular preferentemente se usan las fibras de vidrio Chopvantage® HP3610 (10 µm) de la empresa PPG Industries, Ohio, o CS 7997 de Lanxess Deutschland GmbH, o fibra de vidrio E cortada T435TM (ECS10-3.0-T435TM) de Taishan Fiberglass Limited, o DS1128-10N de la empresa 3B Fibreglass.

Componente C)

Como termoestabilizador contienen las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención como componente C) al menos un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn. Preferentemente se usa el componente C) en cantidades en el intervalo de 0,1 a 0,2 partes en masa, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,15 a 0,2 partes en masa, con respecto en cada caso a 100 partes en masa del componente A). De acuerdo con la invención se prefieren compuestos de cobre. Los compuestos de cobre especialmente preferentes son haluros de cobre. En particular preferentemente se usan estos en combinación con al menos un haluro de metal alcalino o haluro de metal alcalinotérreo. Los haluros de metal alcalino o bien de metal alcalinotérreo preferentes son bromuro de potasio, yoduro de potasio, cloruro de sodio o cloruro de calcio. De manera muy especialmente preferente se usa al menos yoduro de cobre(I) [n.º CAS 7681-65-4] en unión con yoduro de potasio [n.º CAS 7681-11-0] o bromuro de potasio [n.º CAS 7758-02-3].

Los compuestos de hierro preferentes son óxido de hierro, formiato de hierro u oxalato de hierro.

El compuesto de cerio preferente es tetrahidróxido de cerio.

El compuesto de manganeso preferente es cloruro de manganeso.

Componente D)

Los agentes de desmoldeo que van a usarse como componente D) son preferentemente derivados de éste o derivados de amida de ácidos grasos de cadena larga, en particular etilen-bis-estearilamida, triestearato de glicerina, estearato de estearilo, ceras de éster montánico, en particular ésteres de ácidos montánicos con etilenglicol así como ceras de polietileno o bien polipropileno de bajo peso molecular en forma oxidada y no oxidada o ceras saponificadas, compuestos de un catión y al menos de un anión de un ácido carboxílico alifático, obteniéndose el anión mediante desprotonación del ácido carboxílico, en particular estearato de calcio.

Los agentes de desmoldeo preferentes están contenidos en el grupo de los ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C con alcoholes alifáticos saturados o aminas con 2 a 40 átomos de C. Las ceras de éster montánico que van a usarse preferentemente como agentes de desmoldeo, también denominadas de manera abreviada ceras montana [n.º CAS 8002-53-7], son de acuerdo con las indicaciones del fabricante ésteres de mezclas de ácidos carboxílicos saturados, de cadena lineal con longitudes de cadena en el intervalo de 28 a 32 átomos de C con alcoholes polihidroxilados. Las ceras de éster montánico correspondientes se ofrecen por ejemplo por Clariant International Ltd. como Licowax®. De acuerdo con la invención en particular se prefiere Licowax® E con un índice de acidez que va a determinarse según la norma ISO 2114 en el intervalo de 15 a 20 mg de KOH/g, o una mezcla de ceras, preferentemente mezclas de ceras de éster y ceras de amida tal como se describe en el documento EP 2 607 419 A1.

Preferentemente se usa el componente D) en cantidades en el intervalo de 0,05 a 1,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente A).

Componente E)

En una forma de realización de la presente invención pueden usarse adicionalmente a los componentes B), C) y D) o como alternativa a C) y D) por 100 partes en masa del componente A) aún de 0,01 a 5 partes en masa de aditivos

como componente E). Los aditivos que van a usarse como componente E) son preferentemente estabilizadores UV, colorantes o pigmentos, agentes de nucleación o cargas distintas de B).

5 Los estabilizadores UV que van a usarse como aditivo de acuerdo con la invención son preferentemente resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas.

10 Los colorantes o pigmentos que van a usarse como aditivo de acuerdo con la invención son preferentemente hollín, así como pigmentos orgánicos, de manera especialmente preferente ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes, más preferentemente nigrosina o antraquinonas, así como otros colorantes.

15 Los agentes de nucleación que van a usarse como aditivo de acuerdo con la invención son preferentemente fenilfosfinato de sodio o calcio, óxido de aluminio, dióxido de silicio o talco. De manera especialmente preferente, como agente de nucleación se usa talco [n.º CAS 14807-96-6], en particular talco microcristalino con una superficie BET que va a determinarse según la norma DIN ISO 9277 de 5 a 25 m² · g⁻¹.

20 De acuerdo con la invención pueden estar contenidas también otras cargas distintas de B). Preferentemente se usa al menos una carga del grupo de fibras de carbono [n.º CAS 7440-44-0], esferas de vidrio, esferas de vidrio macizas o huecas, en particular [n.º CAS 65997-17-3], vidrio molido, ácido silícico amorfo [n.º CAS 7631-86-9], silicato de calcio [n.º de CAS 1344-95-2], metasilicato de calcio [n.º de CAS 10101-39-0], carbonato de magnesio [n.º de CAS 546-93-0], caolín [n.º de CAS 1332-58-7], caolín calcinado [n.º de CAS 92704-41-1], creta [n.º CAS 1317-65-3], cianita [n.º CAS 1302-76-7], cuarzo en polvo o molido [n.º de CAS 14808-60-7], mica [n.º de CAS 1318-94-1], flogopita [n.º de CAS 12251-00-2], sulfato de bario [n.º de CAS 7727-43-7], feldespato [n.º de CAS 68476-25-5], wollastonita [n.º CAS 13983-17-0] o montmorillonita [n.º CAS 67479-91-8].

25 Una "fibra" en el sentido de la presente invención es un cuerpo macroscópicamente homogéneo con alta relación de longitud con respecto a su superficie de sección transversal. La sección transversal de fibra puede ser una forma discrecional, sin embargo por regla general es redonda u ovalada.

30 De acuerdo con "<http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund>" se diferencian

- fibras cortadas, también denominadas fibras cortas, con una longitud promedio en el intervalo de 0,1 a 5 mm, preferentemente en el intervalo del 3 a 4,5 mm,
- fibras largas con una longitud promedio en el intervalo de 5 a 50 mm y
- fibras sinfín con una longitud promedio $L > 50$ mm.

40 Como alternativa a la determinación de longitud y diámetro de una fibra individual del componente B) de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) pueden determinarse longitudes de fibras de las cargas que van a usarse como componente E) también mediante tomografía computarizada de rayos X de microfoco (μ -CT); J. Kastner et.al., Quantitative Messung von Faserlängen und -verteilung in faserverstärkten Kunststoffteilen mittels μ -Röntgen-Computertomographie, congreso anual DGZfP 2007 - conferencia 47, páginas 1-8.

45 Las cargas en forma de fibras o en forma de partículas que van a usarse como componente E) están dotadas en una forma de realización preferente para la mejor compatibilidad con el componente A) de modificaciones en superficie adecuadas, preferentemente de modificaciones en superficie que contienen compuestos de silano, tal como se han descrito anteriormente para el componente B). La superficie de sección transversal o bien diámetro de filamento de las cargas en forma de fibras o en forma de partículas que van a usarse como componente E) pueden determinarse por medio de al menos un procedimiento óptico de acuerdo con la norma DIN 65571. Los procedimientos ópticos son a) microscopio óptico y ocular micrométrico (medición de distancia de diámetro de cilindro), b) microscopio óptico y cámara digital con posterior planimetría (medición de sección transversal), c) interferometría láser y d) proyección.

50 Todas las indicaciones de longitud, anchura o diámetro con respecto a las cargas enumeradas bajo el componente E) son indicaciones promedio (valor d_{50}) y se refieren al estado antes de una preparación de mezcla. Con respecto a los valores d_{50} en esta solicitud, su determinación y su significado se remite a Chemie Ingenieur Technik 72, 273-276, 3/2000, Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim, 2000, según lo cual el valor d_{50} es aquel tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 50 % de la cantidad de partículas (valor de mediana).

60 En particular preferentemente se usan como aditivo o bien colorante hollín o nigrosina.

65 En el contexto de la presente invención, las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención no contienen más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo - en cada caso con respecto a 100 partes en masa de poliamida 6.

Los agentes modificadores de la resistencia al choque, también denominados modificadores de elastómero, son en el

contexto de la presente invención copolímeros que van a usarse preferentemente como componente F), que están estructurados preferentemente a partir de al menos dos monómeros de la siguiente serie: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol. Los copolímeros pueden contener grupos compatibilizantes, preferentemente anhídrido del ácido maleico o epóxido.

Los agentes mejoradores de flujo son en el contexto de la presente invención alcoholes polihídricos que van a usarse como componente G), preferentemente alcoholes polihídricos (polihidroxilados) con un punto de fusión en el intervalo de 150 a 280 °C, preferentemente de 180 a 260 °C, siendo el punto de fusión un pico endotérmico (punto de fusión) medido con un calorímetro de barrido diferencial (DSC), tal como se usa para la medición del punto de fusión o del punto de solidificación de un polímero. Preferentemente, en el caso del alcohol polihídrico se trata de pentaeritritol, dipentaeritritol o trimetiloletano. Éstos pueden usarse en combinación. Se prefieren especialmente pentaeritritol y/o dipentaeritritol, en particular dipentaeritritol. Véase para ello también el documento EP 1.041.109 A2, cuyo contenido se abarca completamente por la presente solicitud.

Los aditivos ignífugos como componente H) son en el contexto de la presente invención agentes ignífugos minerales, agentes ignífugos que contienen nitrógeno o agentes ignífugos que contienen fósforo.

Los agentes ignífugos que contienen nitrógeno son en el contexto de la presente invención los productos de reacción de triclorotriazina, piperazina y morfolina de acuerdo con el n.º 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 melamina, en particular melem, melam, melon o bien compuestos de condensación superior de este tipo.

Los compuestos que contienen nitrógeno inorgánicos son en el contexto de la presente invención sales de amonio.

Además, el término aditivo ignífugo comprende también sales de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos y aditivos ignífugos minerales, en particular hidróxido de aluminio, carbonato de Ca-Mg hidratado (véase para ello el documento DE-A4 236 122).

Además, las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención no deben contener más de 10 partes en masa - con respecto a 100 partes en masa de poliamida 6 - de aditivo ignífugo, tratándose de sinergistas de agentes ignífugos del grupo de los compuestos de metal que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre, en particular óxido de molibdeno, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de calcio, nitruro de titanio, nitruro de magnesio, fosfato de calcio, borato de calcio, borato de magnesio o sus mezclas.

Además, las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención no deben contener más de 10 partes en masa - con respecto a 100 partes en masa de poliamida 6 - de aditivo ignífugo, tratándose de compuestos que contienen cinc óxido de cinc, borato de cinc, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, sulfuro de cinc o nitruro de cinc o sus mezclas.

Además, las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención no deben contener más de 10 partes en masa - con respecto a 100 partes en masa de poliamida 6 - de aditivo ignífugo, tratándose de agentes ignífugos que contienen halógeno. Preferentemente se trata a este respecto de etilen-1,2-bistetra bromoftalimida, decabromodifeniletano, tetrabromobisfenol-A-epoxioligómero, tetrabromobisfenol-A-oligocarbonato, tetraclorobisfenol-A-oligocarbonato, poli(acrilato de pentabromobencilo), poliestireno bromado o polifeniléteres bromados, que pueden usarse solos o en combinación con sinergistas, en particular trióxido de antimonio o pentóxido de antimonio.

Los agentes ignífugos que contienen fósforo comprenden fosfinatos metálicos orgánicos, preferentemente tris(dietilfosfinato) de aluminio, fosfonato de aluminio, fósforo rojo, hipofosfitos metálicos inorgánicos, en particular hipofosfito de aluminio, fosfonatos metálicos en particular fosfonato de calcio, derivados 10-óxidos de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (derivados de DOPO), bis-(difenilfosfato) de resorcinol (RDP), incluyendo oligómeros así como bis-difenilfosfato de bisfenol-A (BDP) incluyendo oligómeros, además pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, poli(aluminiofosfato) de melamina, poli(cincfosfato) de melamina u oligómeros de fenoxifosfaceno y sus mezclas.

Además, las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención no deben contener más de 10 partes en masa - con respecto a 100 partes en masa de poliamida 6 - de aditivo ignífugo, en donde como aditivo ignífugo se designan agentes formadores de carbón, de manera especialmente preferente resinas de fenol-formaldehído, policarbonatos, poliimididas, polisulfonas, polietersulfonas o polietercetonas así como agentes antigoteo, en particular polímeros de tetrafluoroetileno.

La presente invención se refiere preferentemente al uso de acuerdo con la invención de composiciones que contienen por 100 partes en masa de A) PA 6, como componente B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 9,5 a 10,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por

medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador, y como componente C) de 0,03 a 0,2 partes en masa de yoduro de cobre(I)/yoduro de potasio, con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

La presente invención se refiere preferentemente al uso de acuerdo con la invención de composiciones que contienen por 100 partes en masa de A) PA 6, como componente B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 9,5 a 10,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador, como componente C) de 0,03 a 0,2 partes en masa de yoduro de cobre(I)/yoduro de potasio, y como componente D) de 0,05 a 1,0 partes en masa de cera de éster montánico Licowax® E, con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

La presente invención se refiere preferentemente al uso de acuerdo con la invención de composiciones que contienen por 100 partes en masa de A) PA 6, como componente B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 9,5 a 10,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador, como componente C) de 0,03 a 0,2 partes en masa de yoduro de cobre(I)/yoduro de potasio, como componente D) de 0,05 a 1,0 partes en masa de cera de éster montánico Licowax® E, y como componente E) de 0,01 a 5 partes en masa de hollín o nigrosina, con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

45 Procedimiento

El procesamiento de las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención se realiza de manera que se mezclan los componentes individuales, se prepara una mezcla para dar una masa moldeable y se procesa en un proceso de moldeo por inyección, un proceso de moldeo por soplado o una extrusión, preferentemente un proceso de moldeo por inyección, para dar la pieza de construcción oscilante con geometría deseada.

Preferentemente, las composiciones inmediatamente antes del procesamiento, en particular antes del moldeo por inyección, antes de la extrusión o antes del moldeo por soplado, presentan una humedad residual <0,12 % en peso, que ha de determinarse según el método de Karl-Fischer de acuerdo con la norma DIN EN ISO 15512, con respecto al 100 % en peso de la mezcla acabada.

Preferentemente se realiza el mezclado en al menos una unidad de mezclado. Preferentemente se realiza el mezclado de los componentes a temperaturas en el intervalo de 220 a 330 °C mediante combinación, mezclado, amasado, extrusión o laminado común. Unidades de mezclado preferentes pueden seleccionarse de preparadores de mezcla, prensas extrusoras de doble husillo que giran en el mismo sentido o amasadora Buss. Puede ser ventajoso mezclar previamente los componentes individuales. Como material compuesto se designan mezclas de sustancias básicas, a las que se han añadido adicionalmente cargas, sustancias de refuerzo u otros aditivos. Mediante una preparación de mezcla se unen al menos dos sustancias entre sí para dar una mezcla homogénea. El proceso para la preparación de un material compuesto se denomina preparación de mezcla.

Preferentemente se mezcla en una primera etapa al menos uno de los componentes B) o C), así como dado el caso

al menos uno de los componentes D) o E), con componente A) para dar una mezcla previa. Preferentemente se realiza esta primera etapa a temperaturas < 50 °C en una unidad de mezclado, preferentemente en una mezcladora helicoidal, mezcladora de doble cono, mezcladora Lödige. Como alternativa puede ser ventajoso un mezclado previo en una prensa extrusora de doble husillo que giran en el mismo sentido, amasadora Buss o prensa extrusora de rodillos planetarios a una temperatura por encima del punto de fusión del componente A) (= 220 °C). Preferentemente, las unidades de mezclado están equipadas con una función de desgasificación.

Tras el mezclado se descargan las masas moldeables obtenidas preferentemente como cordón, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan. En una forma de realización se seca el granulado obtenido, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 70 a 130 °C, preferentemente en el secador de aire seco. Para el procesamiento posterior en el moldeo por inyección se ajusta la humedad residual hasta un valor preferentemente inferior al 0,12 % en peso. Para el procesamiento de extrusión, en particular en el procedimiento de moldeo por soplado se cumple preferentemente una humedad residual de como máximo el 0,06 % en peso.

Los procedimientos del moldeo por inyección, del moldeo por inyección así como de la extrusión de masas moldeables termoplásticas se conocen por el experto. Los procedimientos de extrusión y de moldeo por inyección para el procesamiento de las composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención se realizan a temperaturas de masa fundida en el intervalo de 240 a 330 °C, preferentemente en el intervalo de 260 a 310 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 270 a 300 °C, así como en el caso del procesamiento de moldeo por inyección con presiones de llenado de como máximo 2500 bares, preferentemente con presiones de llenado de como máximo 2000 bares, de manera especialmente preferente con presiones de llenado de como máximo 1500 bares y de manera muy especialmente preferente con presiones de llenado de como máximo 750 bar.

Las piezas de construcción oscilantes que van a producirse a partir de las masas moldeables que van a usarse de acuerdo con la invención se usan entonces preferentemente en automóviles, de manera especialmente preferente en el compartimento del motor de motores de combustión de automóviles, donde es necesaria una capacidad de carga dinámica alta. Posibilidades de uso alternativas serían sin embargo también la industria eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, solar, de tecnología de la información, informática, en el hogar, en el deporte, en la medicina o en la industria del entretenimiento. Para aplicaciones de este tipo es preferente el uso de piezas moldeadas en vehículos, de manera especialmente preferente en automóviles (KFZ), en particular en piezas de construcción estructurales de KFZ. Además se prefieren aplicaciones domésticas.

En este sentido se prefieren especialmente

- conducciones de aire, en particular módulos de aspiración, sistemas de aire de carga, circuito de aceite en motores, en particular carcasa del filtro de aceite, circuito de refrigeración de motores, en particular tubos de agua de refrigeración, depósitos de compensación, carcasas de bombas y ruedas de aletas;
- motores, en particular tubos de aspiración de aire, cubetas de aceite, soportes de motor, puentes de transmisión, barras de biela, extremos delanteros, soportes de equipamiento electrónico, soportes de batería, así como diversos soportes posicionados en vehículos;
- forros, en particular forros de muebles, cerraduras de puerta, frenos de estacionamiento, artículos de deporte;
- electrodomésticos, en particular máquinas de cocina, lavadoras, secadoras, aspiradoras, herramientas eléctricas, perforadoras, martillos perforadores.

Además, en el caso de las piezas de construcción oscilantes con capacidad funcional mejorada puede tratarse de estructuras de material compuesto a base de poliamida 6 así como estructuras de material compuesto a base de poliamida 6 proyectadas, sin embargo también componentes a base de poliamida 6 unidos mediante cordones de soldadura.

Las figuras Fig.1 a Fig.3 representan lo siguiente:

Fig.1: Desarrollo típico de una curva de Wöhler = W para una probeta de poliamida reforzada con fibras de vidrio (N=número de ciclos de oscilación); Fuente Wikipedia.

Fig.2: Curva de Wöhler con representación tanto de la zona de fatiga de bajo ciclo, Low Cycle Fatigue (LCF) como también de la zona de fatiga de alto ciclo, High Cycle Fatigue (HCF); Fuente Wikipedia.

Fig.3: Ejemplo de un cuerpo oscilante que va a someterse a estudio de acuerdo con la invención en forma de un denominado "HiAntbeams" con perfil de soporte en U moldeado por inyección, reforzado mediante nervaduras en cruz (= posición 2), en donde P representa la dirección de prueba, para una estructura de ensayo de "ensayo de flexión de tres puntos" (posición 1: placa base; posición 3: aleta de presión; posición 4: contrasoporte; radios de aleta de presión y contrasoporte B = 30 mm; distancia entre los apoyos A = 225 mm)

Ejemplos

Descripción del ensayo de fatiga según Wöhler en barras de prueba

5 La base de la determinación del comportamiento de fatiga de plásticos reforzados con fibras es el ensayo de fatiga por vibraciones, tal como se ha descrito en el libro *Kunststoffprüfung* W. Grellmann und S. Seidler, Hanser Verlag 2005, pág. 169 - 181. A este respecto se determina en un ensayo dinámico-cíclico una denominada curva de Wöhler. Este comprende la representación gráfica del nivel de carga frente al número de ciclos de oscilación, representado
10 logarítmicamente, con el respectivo nivel de carga. Para plásticos técnicos puede dividirse la curva de Wöhler de manera aproximada en dos secciones. La primera zona con nivel de carga más alto disminuye de manera empinada en representación semilogarítmica de manera aproximadamente lineal y describe la resistencia a la fatiga del material (véase zona LCF "low cycle fatigue", **Fig.1**). La segunda parte más plana, con nivel de carga más bajo, de la curva describe la denominada resistencia a la carga de rotura del material (véase zona HCF "high cycle fatigue", **Fig.1**).

15 Los ensayos de fatiga por vibraciones pueden realizarse tanto en probetas convencionales tal como barras en forma de hombro o barras planas como también en piezas moldeadas por ejemplo perfiles de soporte en forma de U reforzados con nervaduras en cruz "HiAnt-beam" (véase la posición 2 en la **Fig.3**).

20 Para la simulación de los casos de carga estática que han de considerarse también siempre normalmente se consultan igualmente las propiedades medidas en el ensayo de tracción según la norma DIN EN ISO 527 tensión de rotura y alargamiento de rotura, así como el módulo de elasticidad a temperaturas definidas.

25 En el contexto de la presente invención se someten a estudio o bien se sometieron a estudio barras para ensayo de tracción del tipo 1A de acuerdo con la norma EN ISO 527-2 en estado recién moldeado con una humedad residual <0,12 % en peso (según el método de Karl-Fischer de acuerdo con la norma DIN EN ISO 15512 y con respecto al 100 % en peso de la mezcla acabada) a base de composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención en las condiciones de prueba enumeradas a continuación para determinar su comportamiento dinámico-cíclico en un ensayo de hinchamiento por tracción:

- 30
- Máquina de prueba servohidráulica HC10 con cámara de regulación de temperatura de la empresa Zwick
 - Temperatura ambiente (cámara de regulación de temperatura): 120 °C

35

 - Barras para ensayo de tracción moldeadas por inyección tipo 1A según la norma DIN EN ISO 527
 - Estado de acondicionamiento: recién moldeado
 - Regulación de fuerza

40

 - Frecuencia de prueba: 10 Hz (sinusoidal)
 - Ensayo de hinchamiento por tracción con tensión mínima 1 MPa constante para impedir una carga por presión y por consiguiente un pandeo de las probetas. En comparación con las tensiones máximas comparativamente altas resulta por consiguiente en primera aproximación una relación de tensión $R = \text{tensión mínima} / \text{tensión máxima} \approx 0$,

45

 - Duración de calentamiento previo de muestras para determinar la temperatura de prueba: de 24 h a 36 h.

50 Las siguientes reflexiones se basaban en la elección de los parámetros de ensayo:

- dado que en primer lugar aún se modifican las propiedades mecánicas de la poliamida con almacenamiento bajo alta temperatura, en particular mediante procesos de recristalización, procesos de recondensación, procesos de nuevo secado, procesos de relajación, se calientan previamente las muestras antes de la prueba durante de 24 h a 36 h, para garantizar resultados robustos y reproducibles.

55

- Dado que la resistencia disminuye (de manera cuasiestática tal como dinámica-cíclica) con temperatura creciente, se encuentra el caso de carga más crítico desde el punto de vista de la resistencia con el diseño de pieza de construcción normalmente a la máxima temperatura en el pliego de condiciones.

60

- En el caso de piezas de construcción estructurales existe habitualmente un requerimiento de temperatura en el intervalo de 80 °C a 90 °C, en el caso de piezas de construcción del compartimento del motor se encuentra este con frecuencia aún más alto (de 100 °C a 150 °C).

65

- La frecuencia de prueba seleccionada de 10 Hz permite una prueba suficientemente rápida, sin embargo permite, en el caso de alto nivel de carga con grandes amplitudes de recorrido dependiendo del material, a pesar de ello aún una regulación nítida de la señal de fuerza sinusoidal pretendida.

- Con los 10 Hz seleccionados puede prepararse en el intervalo de duración de prueba de un día una curva de Wöhler, que cubre de manera suficientemente amplia tanto la zona de Low Cycle Fatigue (LCF) como también la zona de High Cycle Fatigue (HCF) (véase la **Fig.2**), es decir de "1.000 ciclos a" 100.000 ciclos.

5

Con respecto a LCF véase: https://en.wikipedia.org/wiki/Low-cycle_fatigue

Con respecto a HCF véase: [https://de.wikipedia.org/wiki/resistencia a la fatiga por vibración](https://de.wikipedia.org/wiki/resistencia_a_la_fatiga_por_vibraci3n)

10 **Fig.1:** Desarrollo típico de una curva de Wöhler para una probeta de poliamida reforzada con fibras de vidrio (N=número de ciclos de oscilación)

- El número de muestras sometido a prueba (habitualmente de aprox. 10) permite además una graduación suficientemente fina del nivel de carga, para poder identificar valores de prueba llamativos en la curva de Wöhler también sin prueba múltiple de un nivel de carga individual de manera suficientemente segura.
- Para la comparación de los materiales individuales en esta solicitud se seleccionó el nivel de carga, que se encontraba en la zona de High Cycle Fatigue (HCF) de las curvas de Wöhler para los respectivos materiales.

15

20 Descripción de ensayo de fatiga según Wöhler en piezas de construcción

Para garantizar la transferibilidad de los resultados obtenidos en ensayos de fatiga por vibraciones en probetas normalizadas a piezas moldeadas, se realizaron también ensayos de fatiga por vibraciones en los denominados "HiAnt-beams" (perfil de soporte en U, moldeado por inyección, reforzado mediante nervaduras en cruz, posición 2 en la **Fig.3**).

25

- Las piezas moldeadas se solicitaron en una estructura de flexión de tres puntos (véase la figura 3) cíclicamente con un cilindro de prueba individual accionado electromecánicamente EZ010 de la empresa Zwick con una frecuencia de 5 Hz con una señal de fuerza sinusoidal.
- Los ensayos se realizaron en clima normalizado (23 °C; 50 % de humedad del aire relativa) en piezas moldeadas acondicionadas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1110.
- La distancia entre los apoyos (véase la **Fig.3** dimensión "A") asciende a 225 mm. Los radios de los contrasportes como también de la aleta de presión (véase la **Fig.3** dimensión "B") ascienden a 30 mm.
- El nivel de fuerza inferior ("fuerza de presión") ascendía de manera constante a 100 N. El nivel de fuerza superior ("fuerza de presión") se varió de un ensayo a otro. Cada ensayo se realizó hasta el fallo de la pieza moldeada mediante rotura.
- El número de ciclos hasta conseguir la rotura en combinación con el nivel de fuerza superior aplicado en cada caso se consulta para la comparación del comportamiento de las piezas moldeadas producidas por distintos materiales.

30

35

40

45 **Fig.3:** Estructura de ensayo de ensayo de flexión de tres puntos en HiAnt-beam (posición 1: placa base; posición 2: HiAntbeam; posición 3: aleta de presión; posición 4: contrasporte; radios de aleta de presión y contrasporte B = 30 mm; distancia entre los apoyos A = 225 mm)

Prueba para la identificación de una fibra de vidrio HR

50 Para diferenciar una fibra de vidrio HR de una fibra de vidrio no HR puede usarse el siguiente ensayo. La fibra que va a someterse a estudio se mezcla en una cantidad de 43 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de poliamida 66 (viscosidad en solución relativa en m-cresol en el intervalo de 2,8 - 3,2, 35 - 55 miliequivalentes de grupos terminales amino/1 kg de PA y de 50 - 75 miliequivalentes de grupos terminales ácido/1 kg de PA, por ejemplo Ultramid® A27E; empresa BASF) en una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 26 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfeiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 290 °C, se descarga como cordón en un baño de agua, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan. El granulado se seca durante aprox. dos días a 70 °C en un armario de secado a vacío hasta obtener una humedad residual inferior al 0,12 % y en una máquina de moldeo por inyección tipo SG370-173732 de la empresa Arburg GmbH & Co. KG se moldea por inyección para dar 10 barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de tamaño nominal 80 mm • 10 mm • 4 mm. La temperatura de la masa asciende a 290 °C y la temperatura del molde a 80 °C. Estas barras planas se almacenan en un autoclave (Varioklav Thermo Type 400E) en al menos 500 ml de una mezcla 1:1 (iguales proporciones de volumen) de agua y etilenglicol a 130 °C/aprox. 2 bares durante 1000 h. Tras finalizar la duración de almacenamiento y el enfriamiento hasta temperatura ambiente se realiza una prueba de golpe de acuerdo con Izod (norma ISO180-1U), en donde materiales compuestos con fibras de vidrio HR consiguen al menos una resistencia al choque de 12 kJ/m².

50

55

60

65

Ejemplos de acuerdo con la invención

Para la detección de las ventajas técnicas de piezas de construcción oscilantes que van a producirse de acuerdo con la invención se prepararon en primer lugar masas moldeables en una prensa extrusora a partir de composiciones que van a usarse de acuerdo con la invención. Las probetas normalizadas obtenidas de acuerdo con la norma ISO 294-3 por medio de moldeo por inyección a partir de las masas moldeables en forma de barras para ensayo de tracción de acuerdo con la norma EN ISO 527-2 se sometieron a prueba en estado recién moldeado en el ensayo de fatiga por vibraciones con distinto nivel de carga.

10 Preparación de las masas moldeables de poliamida

Los componentes mencionados en la tabla 1 individuales se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 26 de la empresa Coperion Werner & Pfeleiderer (Stuttgart, Alemania) a temperaturas de aproximadamente 260 °C, se descarga como cordón en un baño de agua, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan. El granulado se secó durante aprox. dos días a 70 °C en un armario de secado a vacío hasta obtener una humedad residual inferior al 0,12 %.

Materiales usados en el contexto de la presente invención:

- Componente A1): poliamida 6 lineal (Durethan® B29 de la empresa LANXESS Deutschland GmbH) con una viscosidad en solución relativa de 2,9 (medida en m-cresol a 25 °C)
- Componente A2): poliamida 6 lineal (Durethan® B24 de la empresa LANXESS Deutschland GmbH) con una viscosidad en solución relativa de 2,6 (medida en m-cresol a 25 °C)
- Componente B1): Chopvantage® HP3610 (10 µm de diámetro, longitud estándar promedio 3,2 mm de vidrio E) de la empresa PPG Industries Ohio (fibra HR de vidrio E)
- Componente B2): CS7997 (10 µm de diámetro, longitud estándar promedio 4,5 mm de vidrio E) de la empresa LANXESS Deutschland GmbH (fibra HR de vidrio E)
- Componente B3): GF 12 µm de diámetro, longitud estándar promedio 4,5 mm con acabado de manera análoga a la fibra de vidrio CS7928 de la empresa LANXESS Deutschland GmbH (vidrio E sin embargo sin fibra HR)
- Componente B4): CS7928 (11 µm de diámetro, longitud estándar promedio 4,5 mm) de la empresa LANXESS Deutschland GmbH (vidrio E sin embargo sin fibra HR)
- Componente B5): GF 10,5 µm de diámetro, longitud estándar promedio 4,5 mm, con acabado de manera análoga a la fibra de vidrio CS7928 de la empresa LANXESS Deutschland GmbH (vidrio E sin embargo sin fibra HR)
- Componente B6): GF 10 µm de diámetro, longitud estándar promedio 4,5 mm, con acabado de manera análoga a la fibra de vidrio CS7928 de la empresa LANXESS Deutschland GmbH (vidrio E sin embargo sin fibra HR)
- Componente B7): DS1128-10N (10 µm de diámetro, longitud estándar promedio 4,0 mm) de la empresa 3B Fibreglass (fibra HR de vidrio E)
- Componente C1): yoduro de cobre(I) [n.º CAS 7681-65-4], d₉₉ < 70 µm
- Componente C2): bromuro de potasio [n.º CAS 7758-02-3], d₉₉ < 70 µm
- Componente D1): cera de éster montánico (Licowax® E, Clariant) [n.º CAS 73138-45-1]
- Componente D2): estearato de calcio [n.º CAS 1592-23-0]
- Componente D3): N,N'-etilen-bis-estearilamida (Acrawax® C, Lonza) [n.º CAS 110-30-5]
- Componente E): como aditivos adicionales se utilizaron los siguientes componentes habituales para su uso en poliamidas termoplásticas:
Agentes de nucleación: Talco [n.º CAS 14807-96-6] en cantidades de 0,01 a 1 parte en masa
Mezcla básica de hollín: al 50 % en polietileno o al 30 % en poliamida 6
Mezcla básica de colorante negro base de nigrosina NB (Solvent Black 7) 40 %
- Componente F1): Kane ACE IM240G de la empresa Kaneka
- Componente F2): copolímero de eteno y éster 2-etilhexílico del ácido acrílico con una proporción de eteno del 63 % en peso y un MFI de 550 (Lotryl® 37 EH 550 de la empresa Arkema)
- Componente G): dipentaeritritol [n.º CAS 126-58-9]

Tabla 1a y 1b: Ejemplos y comparación a base de PA 6 (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de PA 6)

	Comparación 1	Ej. 1	Comparación 2	Comparación 3	Comparación 4	Comparación 5	Comparación 6
Componente A1)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

ES 2 879 370 T3

(continuación)

	Comparación 1	Ej. 1	Comparación 2	Comparación 3	Comparación 4	Comparación 5	Comparación 6
Componente A2)							100,00
Componente B1)		43,22					
Componente B2)							
Componente B3)			100,20				
Componente B4)	43,22			100,20			161,73
Componente B5)					100,20		
Componente B6)						100,20	
Componente B7)							
Componente C1)	0,06	0,06					0,05
Componente C2)	0,17	0,17					0,16
Componente D1)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,22
Componente D2)							
Componente D3)							
Componente E)	0,40	0,40					1,99
Componente F1)							5,39
Componente F2)							
Componente G)							

	Comparación 7	Comparación 8	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Comparación 9	Comparación 10
Componente A1)							
Componente A2)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Componente B1)	161,73			153,45		156,37	170,84
Componente B2)			153,45				
Componente B3)							
Componente B4)		153,45					
Componente B5)							
Componente B6)							
Componente B7)					153,45		
Componente C1)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Componente C2)	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,17
Componente D1)	0,22	0,20	0,20	0,20	0,20	0,76	0,23
Componente D2)						0,55	
Componente D3)						0,81	
Componente E)	1,99	1,89	1,89	1,89	1,89	1,93	2,11
Componente F1)	5,39						
Componente F2)							9,62
Componente G)							1,71

5 La proporción de fibras de vidrio HR ascendía en las masas moldeables de comparación 1 y ejemplo 1 al 30 %, en las masas moldeables de comparación 2 a comparación 5 al 50 % y en las masas moldeables de comparación 6 a comparación 10 así como ejemplo 2 a ejemplo 4 al 60 % del peso total. Dado que las composiciones se refieren a 100 partes en masa de PA 6 y esta proporción se modifica mediante las distintas cantidades de adiciones, se llevan a cabo los distintos valores numéricos de las partes en masa de fibras de vidrio.

10 **Moldeo por inyección:**

El moldeo por inyección de las masas moldeables obtenidas se realizó en una máquina de moldeo por inyección tipo

Allrounder 470A 1000-170 de la empresa Arburg GmbH & Co. KG. La temperatura de masa ascendía a 280 °C para las masas moldeables a base de PA 6. La temperatura de molde ascendía siempre a 80 °C. Como probetas para las mediciones cíclico-dinámicas se moldearon por inyección barras en forma de hombro de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 tipo 1A. Como piezas moldeadas se produjeron perfiles en forma de U reforzados mediante nervaduras en cruz ("HiAnt-beams", posición 2 en la Fig.3).

Prueba:

Las mediciones cíclico-dinámicas en probetas para ensayos de tracción en forma de barras en forma de hombro de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 tipo 1A se realizaron en una máquina de prueba servohidráulica HC10 de la empresa Zwick a 120 °C. A este respecto se registraron curvas de Wöhler de acuerdo con la norma ISO13003:2003.

Como medida de la carga dinámico-cíclica se usó el número de los ciclos de oscilación hasta el caso del fallo con una tensión máxima de 60 MPa para las masas moldeables a base de PA 6. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 a y 2b: Resultados de las mediciones cíclico-dinámicas de los ejemplos y comparación a base de PA 6

	Comparación 1	Ej. 1	Comparación 2	Comparación 3	Comparación 4	Comparación 5	Comparación 6
Cambio de carga hasta rotura con 60 MPa	456	15491	4823	7551	14141	20989	64329
Cambio de carga hasta rotura con 60 MPa	193570	182904	328140	616845	558492	34598	61946

Los resultados muestran que las probetas a base de una composición de PA 6 reforzada con fibras de vidrio HR (proporción en masa de fibra de vidrio <100) soportaron más de 30 veces más ciclos de oscilación que el respectivo ejemplo de comparación con una fibra de vidrio no HR con el mismo grado de relleno.

Si las probetas térmicamente estabilizadas contenían por 100 partes en masa de PA6 sólo 43,22 partes en masa del componente B) (véase ejemplo 1 y comparación 1), entonces consiguieron estas con fibras de vidrio HR de vidrio E un aumento de cambio de carga hasta la rotura de 456 hasta 15491.

Las probetas no estabilizadas térmicamente, es decir sin componente C), de acuerdo con la comparación 2 y comparación 3 si bien experimentaron un aumento del cambio de carga hasta 4823 o bien 7551, sin embargo estas no consiguieron ni mucho menos los números de cambio de carga del ejemplo 2, ejemplo 3 y ejemplo 4. Más bien mostraron los ensayos que las probetas a base de una composición de PA 6 altamente reforzada con fibras de vidrio HR (proporción de masa de fibra de vidrio >100) tal como en el caso del ejemplo 2, ejemplo 3 y ejemplo 4, soportaron de 2 a 4 veces más ciclos de oscilación que la comparación 8 con una fibra de vidrio no HR.

Para probetas con una composición a base de PA6 sin agente modificador de la resistencia al choque o elastomérico (comparación 8 así como ejemplo 3), pudo mostrarse que estas soportaron 3 veces más ciclos de oscilación que los correspondientes ejemplos de comparación que contenían un agente modificador de la resistencia al choque o elastomérico (comparación 6 o bien comparación 7).

Las probetas que se basan en composiciones con cera de éster montánico como coadyuvante de desmoldeo (ejemplo 3) soportaron 17 veces más ciclos de oscilación que la comparación 9 que contiene más de 0,5 partes en masa de estearato como coadyuvante de desmoldeo.

Las mediciones dinámico-cíclicas de HiAnt-beams se realizaron con un cilindro de prueba individual accionado electromecánicamente EZ010 de la empresa Zwick a 23 °C; 50 % de humedad del aire relativa en piezas moldeadas acondicionadas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1110. Como medida de la carga dinámico-cíclica se usó el número de ciclos de oscilación hasta el caso de fallo. Los resultados se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3: Ejemplo y comparación a base de PA 6 (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de PA 6)

	Comparación 1	Ej. 1
Componente A1	100,00	100,00
Componente B1		43,22

(continuación)

	Comparación 1	Ej. 1
Componente B4	43,22	
Componente C1	0,06	0,06
Componente C2	0,17	0,17
Componente D1	0,20	0,20
Componente E	0,40	0,40
Cambio de carga hasta rotura con 3 kN	199231	498990
Cambio de carga hasta rotura con 2,75 kN	711550	2090546

Pudo mostrarse que una composición de acuerdo con el ejemplo 1 en una pieza moldeada en forma de un Hi-Ant Beams soporta de 2,5 a 3 veces más ciclos de oscilación que una pieza moldeada en forma de un Hi-Ant Beams a base de una composición de acuerdo con la comparación 1.

5

REIVINDICACIONES

1. Uso de composiciones que contienen por

- 5 A) 100 partes en masa de poliamida 6,
 B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10
 +/-0,5 μm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del
 diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio
 electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador, y
 10 C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn,
 para aumentar la resistencia funcional de piezas de construcción oscilantes, con la condición de que
 no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de
 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de
 15 de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van
 a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con
 la norma DIN EN ISO 180 1-U de un tamaño nominal de 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante
 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia
 al choque, que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod, de al menos 12
 20 kJ/m².

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las composiciones contienen por

- A) 100 partes en masa de poliamida 6,
 B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10
 +/-0,5 μm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del
 diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio
 electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador,
 C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn, y
 D) de 0,05 a 1,0 partes en masa al menos de un agente de desmoldeo
 30

con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al
 choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo
 ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado como agente de desmoldeo, y las fibras de
 vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas
 de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de un tamaño nominal de 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento
 durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una
 resistencia al choque, que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod, de al
 menos 12 kJ/m².

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las composiciones contienen por

- A) 100 partes en masa de poliamida 6,
 B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10
 +/-0,5 μm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del
 diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio
 electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador,
 C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn, y
 E) de 0,01 a 5,0 partes en masa al menos de un aditivo del grupo de estabilizadores UV, pigmentos, colorantes,
 cargas distintas de B) y agentes de nucleación,
 50

con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al
 choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo
 ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado como agente de desmoldeo, y las fibras de
 vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas
 de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de un tamaño nominal de 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento
 durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una
 resistencia al choque, que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod, de al
 menos 12 kJ/m².

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** las composiciones contienen por

- A) 100 partes en masa de poliamida 6,
 B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10
 +/-0,5 μm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del
 diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio
 electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador,
 65

C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn,
 D) de 0,05 a 1,0 partes en masa al menos de un agente de desmoldeo, y
 E) de 0,01 a 5,0 partes en masa al menos de un aditivo del grupo de estabilizadores UV, pigmentos, colorantes,
 cargas distintas de B) y agentes de nucleación

5 con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al
 choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de
 aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en
 particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como
 10 componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN
 EN ISO 180 1-U de un tamaño nominalde 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un
 autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque,
 que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod, de al menos 12 kJ/m².

15 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en el caso del ácido graso
 saponificado se trata de estearato, preferentemente estearato de calcio.

20 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se usan como compuestos de cobre
 del componente C) haluros de cobre, preferentemente en combinación con al menos un haluro de metal alcalino o
 haluro de metal alcalinotérreo,
 como compuestos de hierro óxido de hierro, formiato de hierro u oxalato de hierro,
 como compuesto de cerio tetrahidróxido de cerio y
 como compuesto de manganeso
 cloruro de manganeso.

25 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** se usan como haluros de metal alcalino o bien de
 metal alcalinotérreo bromuro de potasio, yoduro de potasio, cloruro de sodio o cloruro de calcio.

30 8. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado por que** se usa al menos yoduro de cobre(I) en unión
 con yoduro de potasio o bromuro de potasio.

35 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usan composiciones que contienen por 100
 partes en masa de A) PA 6, como componente B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con
 un diámetro promedio en el intervalo de 9,5 a 10,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde
 la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de
 imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por
 40 ordenador, y como componente C) de 0,03 a 0,2 partes en masa de yoduro de cobre(I)/yoduro de potasio, con la
 condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque,
 y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo,
 y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de
 calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por
 inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de un tamaño
 nominal de 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares,
 en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque, que va a determinarse a 23 +/- 2 °C
 según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod, de al menos 12 kJ/m².

45 10. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** se usan composiciones que contienen por 100
 partes en masa de A) PA 6, como componente B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con
 un diámetro promedio en el intervalo de 9,5 a 10,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde
 la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de
 imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por
 50 ordenador, como componente C) de 0,03 a 0,2 partes en masa de yoduro de cobre(I)/yoduro de potasio, y como
 componente D) de 0,05 a 1,0 partes en masa de cera de éster montánico Licowax® E, con la condición de que no
 estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10
 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5
 55 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como
 agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con
 poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de un tamaño nominal de 80 mm
 • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1
 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque, que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma
 60 ISO180-1U de acuerdo con Izod, de al menos 12 kJ/m².

65 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** se usan composiciones que contienen por 100
 partes en masa de A) PA 6, como componente B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con
 un diámetro promedio en el intervalo de 9,5 a 10,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde
 la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de
 imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por

ordenador, como componente C) de 0,03 a 0,2 partes en masa de yoduro de cobre(I)/yoduro de potasio, como componente D) de 0,05 a 1,0 partes en masa de cera de éster montánico Licowax® E, y como componente E) de 0,01 a 5 partes en masa de hollín o nigrosina, con la condición de que no estén contenidas más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado, preferentemente estearato, en particular estearato de calcio, como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de un tamaño nominal de 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque, que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod, de al menos 12 kJ/m².

12. Procedimiento para el aumento de la resistencia funcional de piezas de construcción oscilantes a base de poliamida 6, **caracterizado por que** para su fabricación se usan composiciones que contienen por

15 A) 100 partes en masa de poliamida 6,
 B) de 30 a 160 partes en masa de fibras de vidrio HR de vidrio E con un diámetro promedio en el intervalo de 10 +/-0,5 µm y una longitud promedio en el intervalo de 3 a 4,5 mm, en donde la determinación de la longitud y del diámetro de la fibra individual se realiza de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de paneles gráficos y registro de datos asistido por ordenador, y
 20 C) de 0,03 a 0,2 partes en masa al menos de un compuesto de metal de los metales Cu, Fe, Ce o Mn, en el moldeo por inyección, en la extrusión o en el moldeo por soplado, en particular en moldeo por inyección, con la condición de que las composiciones no contengan más de 10 partes en masa de agente modificador de la resistencia al choque, y/o no más de 10 partes en masa de agente mejorador de flujo, y/o no más de 10 partes en masa de aditivo ignífugo, y/o no más de 0,5 partes en masa de ácido graso saponificado como agente de desmoldeo, y las fibras de vidrio HR que van a usarse como componente B) se moldean por inyección con poliamida 66 para dar barras planas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 180 1-U de un tamaño nominal de 80 mm • 10 mm • 4 mm y tras almacenamiento durante 1000 h en un autoclave a 130 °C/aprox. 2 bares, en una mezcla 1:1 de agua y etilenglicol, presentan una resistencia al choque que va a determinarse a 23 +/- 2 °C según la norma ISO180-1U de acuerdo con Izod de al menos 12 kJ/m².

30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** las composiciones presentan directamente antes del procesamiento una humedad residual < 0,12 % en peso, que ha de determinarse según el método de Karl-Fischer de acuerdo con la norma DIN EN ISO 15512, con respecto al 100 % en peso de la mezcla acabada.

35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** antes del moldeo por inyección, antes de la extrusión o antes del moldeo por soplado la humedad residual asciende a < 0,12 % en peso.

40 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado por que** se trata de piezas de construcción oscilantes en automóviles, preferentemente en el compartimento del motor de automóviles con motor de combustión.

Fig.1

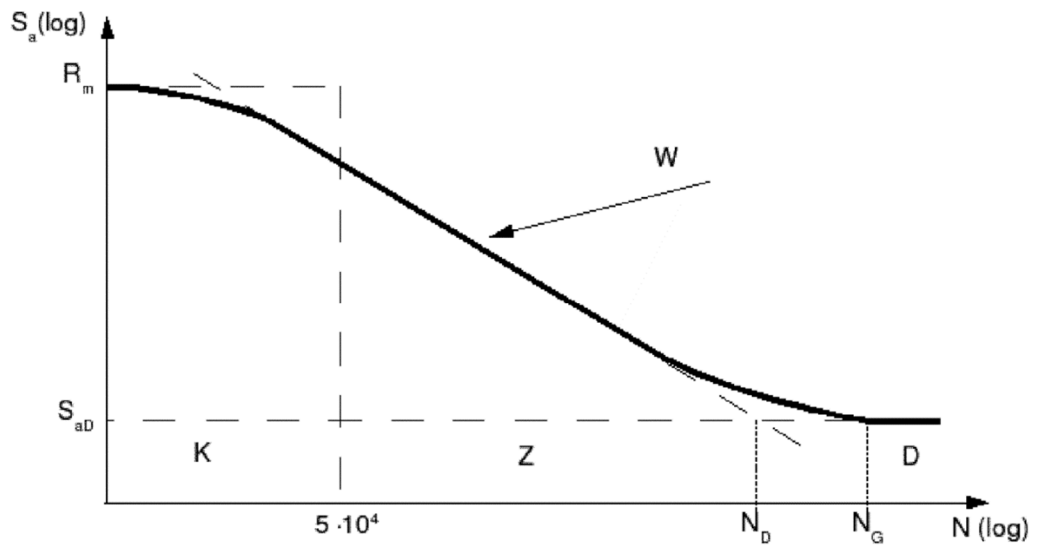


Fig.2

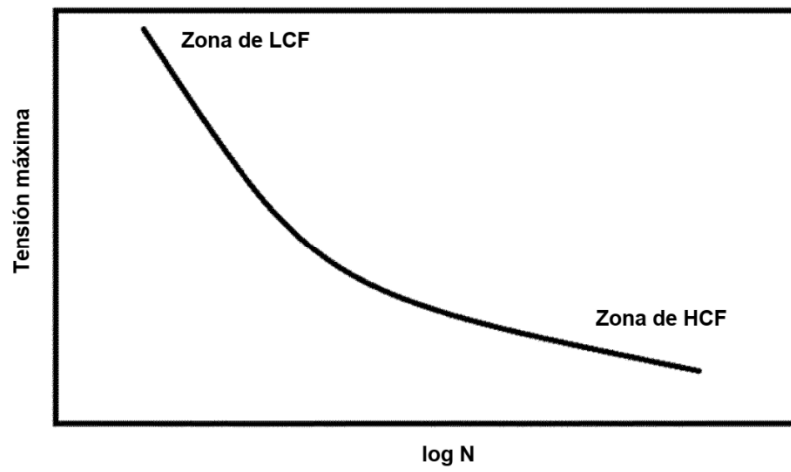


Fig.3

