

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 214**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08L 77/10 (2006.01)
B29C 70/06 (2006.01)
B29C 70/28 (2006.01)
C08G 69/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2009 PCT/FR2009/052260**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10058140**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2009 E 09795495 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2352783**

54 Título: **Composiciones de poliamida y de refuerzos de origen biológico**

30 Prioridad:

21.11.2008 FR 0857931

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

20.12.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BRULE, BENOÎT;
BUSSI, PHILIPPE;
HOCHSTETTER, GILLES;
LE, GUILLAUME y
RAMFEL, BARBARA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 647 214 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de poliamida y de refuerzos de origen biológico

5 La presente invención tiene por objeto una composición a base de poliamida(s) que puede(n) ser o no en parte de origen biológico, al menos una poliamida que presenta al menos el motivo MXD, comprendiendo dicha composición refuerzos de origen biológico o naturales. La invención se refiere igualmente a la transformación de esta composición en objetos que tengan buenas propiedades mecánicas y permitan responder a pliegos de condiciones técnicas de aplicaciones tales como los que se pueden encontrar, por ejemplo, en el automóvil, la construcción, el deporte y los dominios eléctricos o electrónicos.

10 En la actualidad, en el dominio de los materiales a base de matrices termoplásticas, no existe combinación con refuerzos naturales que presenten propiedades técnicas suficientes para determinadas aplicaciones que exigen una buena rigidez, una buena resistencia termomecánica, una buena resistencia al envejecimiento. Además, las matrices que se desearía asociar a estos refuerzos naturales no presentan en general un intervalo de temperaturas de transformación que sea compatible con la incorporación de dichos refuerzos naturales termosensibles. Se sabe que los componentes mayoritarios de los refuerzos naturales, como la lignina, la hemicelulosa y las pectinas, son particularmente sensibles de forma térmica; en cambio, otros, como la celulosa, lo son menos.

15 Por refuerzos naturales se entienden, por ejemplo, harinas de madera, fibras vegetales cortas o largas (lino, cáñamo, kenaf, abacá...), fibras continuas, fieltros procedentes de estas fibras.

20 Además, hay un interés creciente por los materiales procedentes de materias primas de origen biológico debido especialmente al agotamiento de las materias primas de origen fósil, que conserven al mismo tiempo propiedades de uso eficaces.

Los refuerzos de origen biológico o naturales son materiales que presentan además en general una densidad inferior a la de los refuerzos inorgánicos y son menos abrasivos con respecto a herramientas de transformación en comparación con los refuerzos inorgánicos. Los refuerzos naturales son, además, baratos y consumen menos energía para su producción en comparación, por ejemplo, con las fibras de vidrio.

25 En cambio, los refuerzos de origen biológico o naturales presentan en general una mala adhesión en comparación con las matrices poliméricas tales como las poliamidas. En ciertos casos, deben tratarse en su superficie para mejorar su adhesión en comparación con estas matrices mediante agentes de unión, aditivos, tratamientos de tipo plasma, corona, láser, irradiación y o UV, procedimientos químicos, mecánicos, térmicos u otro.

30 Las poliamidas que son objeto de la presente invención, que pueden ser parcialmente de origen biológico, responden en particular a la fórmula A/MXD.Z, en la que Z designa una entidad que proviene de un diácido y A, cuando está presente, designa una entidad que puede provenir de un aminoácido, preferentemente el amino-11, de una lactama, tal como la lactama-12, o del producto de reacción X.Y de una diamina X y de un diácido carboxílico Y. Esta entidad X.Y será preferentemente de origen biológico y corresponderá, por ejemplo, a la entidad 10.10, 10.12 o 6.10. La entidad MXD, por su parte, designa la metaxilileno diamina o una mezcla de metaxilileno diamina (MXD) y de paraxilileno diamina (PXD), siendo la metaxilileno diamina preferentemente mayoritaria en dicha mezcla.

35 La utilización de refuerzos de origen biológico o naturales implica transformar estas composiciones a temperaturas, medidas en dichas composiciones en estado fundido, que son moderadas (típicamente inferiores a 215 °C) y esto incluso para tiempos cortos de permanencia (alrededor de 2 minutos). Por lo tanto, la matriz termoplástica a base de poliamida(s) debe presentar un intervalo de temperaturas de transformación compatible con la incorporación de refuerzos naturales termosensibles a fin de garantizar un buen remojo de las fibras y esto sin degradarlas. Esto puede conseguirse eligiendo juiciosamente los monómeros de la matriz a base de poliamida(s), pero también mediante la adición de un compuesto tal como el ácido esteárico o las sales de litio, como se describe en el documento US 2004/0122133.

40 La presente invención no se limita a los únicos refuerzos de origen biológico o naturales. Además de refuerzos naturales, puede preverse asimismo la utilización de fibras, tejidos minerales (vidrio, carbono...) o de cargas (talco, montmorillonita...) para ajustar cuidadosamente las propiedades, especialmente las propiedades mecánicas.

45 Las composiciones de la presente invención pueden además contener aditivos tales como agentes de unión, que pueden ser poliméricos, modificadores de la resistencia al impacto, auxiliares tecnológicos ("processing aids" en terminología anglosajona), estabilizadores UV y/o térmicos, pirorretardantes tales como, en particular, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ y los fosfinatos.

50 Las matrices de estas composiciones presentan una buena rigidez, típicamente un módulo de tracción de 2 GPa al menos después del acondicionamiento.

Técnica anterior

El documento EP 0 272 503 describe matrices de tipo MXD.10 (poli(m-xililensebacamida) asociadas a una poliamida

semicristalina. Estas matrices pueden contener fibras de vidrio. La asociación de un segundo polímero con una temperatura de fusión de 20 °C a 30 °C por encima de la de MXD10 no permite la asociación de fibras naturales por riesgo de observar su degradación. Además, las fibras utilizadas no son de origen biológico o naturales.

5 El documento WO 2007/137378 describe composiciones a base de poliamidas (en particular la PA6) y de fibras naturales tales como la fibra de curagua. En el presente documento, el carácter de origen biológico no lo aporta más que la fibra natural, al ser la matriz de origen fósil. El presente documento no hace referencia a dificultades particulares para incorporar las fibras naturales termosensibles en la PA6. Además, no se indica si el valor referido (5100 MPa) del módulo de tracción de una mezcla PA6-fibras de curagua (proporción 80/20 en peso) se obtiene antes o después del acondicionamiento de la poliamida.

10 Sin embargo, los folletos técnicos de los productores de PA6 indican todos que el módulo de tracción de la PA6 varía de manera muy importante entre el estado seco (es decir, al salir del ciclo de inyección) y el estado acondicionado (es decir, después de transcurridos 15 días a 23 °C y con un 50 % de humedad relativa). Estos folletos técnicos indican que, de media, el módulo de tracción de la PA6 en el estado seco es del orden de 3000 a 3400 MPa, mientras que no es más que de 900 a 1200 MPa después del acondicionamiento. Para apreciar el desempeño mecánico de las
15 composiciones a base de PA6 y de refuerzos naturales en las condiciones de utilización, es, por lo tanto, indispensable, someter a prueba muestras previamente acondicionadas.

La patente US 6.270.883 describe composiciones a base de PA6 y de fibras celulósicas de madera, que contienen eventualmente agentes de unión a fin de mejorar el desempeño mecánico. En este caso todavía, la matriz (PA6) es de origen fósil. Estas composiciones de PA6-fibras celulósicas de madera (proporción 70/30 en peso) presentan módulos
20 de tracción comprendidos entre 5350 y 5700 MPa en presencia de un 2 % en peso de un agente de unión y entre 5100 y 5200 MPa sin agente de unión, teniendo la matriz de PA6 un módulo de tracción de 2750 MPa. No obstante, estos desempeños se miden en el estado seco. Además, las fibras celulósicas de madera que dan lugar a estos resultados se han seleccionado por su termoestabilidad más elevada, puesto que contienen al menos un 95 % en peso de α -celulosa y, por lo tanto, menos de un 5 % en peso de componentes termosensibles tales como la lignina o la hemicelulosa.
25

El documento US 2004/0122133 describe composiciones a base de PA6 y de fibras de origen biológico o naturales, así como un procedimiento de obtención de estas composiciones, caracterizado porque una sal de cloruro de litio (LiCl) se introduce previamente en la matriz de PA6 a fin de disminuir sustancialmente el punto de fusión, pasando de 223 °C a, respectivamente, 199 °C o 194 °C según la cantidad de LiCl añadida (respectivamente, un 3,0 y un 3,5 % en peso).
30 Las fibras naturales termosensibles pueden entonces introducirse sin riesgo de degradación en la matriz de PA6/LiCl en estado fundido, puesto que el polímero se puede transformar a temperaturas más bajas. Este procedimiento presenta, no obstante, el inconveniente de que favorece aún más la propensión de la PA6 a recuperar la humedad, puesto que las sales seleccionadas son hidrófilas. Las composiciones de acuerdo con la invención no necesitan reducir el punto de fusión de la matriz de poliamida.

35 Los documentos JP 2005-060556 y US 2006/0202391 describen la combinación de PLA (ácido(poli)láctico de origen biológico *a priori*) y de fibras de kenaf. Sin embargo, el PLA es difícil de transformar en presencia de agua, porque es un poliéster alifático. Además, el PLA es más sensible al agua que las poliamidas, lo que deja prever un comportamiento ante el envejecimiento mejorable.

40 El documento WO 2008/050568 describe composiciones a base de PA11 y de fibras naturales, como el lino, el cañamo, el bambú o la seda. Estas composiciones son de origen biológico pero no dan lugar a propiedades mecánicas suficientes, especialmente en lo que respecta al módulo de tracción por la presencia de PA11.

El documento EP 0 711 324 describe una composición de polímero biodegradable reforzado por fibras naturales. El polímero biodegradable es el almidón que presenta propiedades mecánicas limitadas y una gran sensibilidad al agua que limita, por tanto, su valor de uso.

45 El documento EP 0 960 162 revela, en su ejemplo 9, un procedimiento de obtención de una composición a base de PA11 y que contiene un 25 % en volumen de fibras de lino, lo que corresponde a un 33 % en peso de fibras, teniendo en cuenta la densidad de la PA11 (1,03) y la de las fibras de lino (1,50). Esta composición se caracteriza especialmente por un módulo de tracción de 4050 MPa (según la norma DIN 53455). Conviene destacar que, contrariamente a la PA6, el módulo de tracción de la PA11 es menos sensible al acondicionamiento. La composición descrita es de origen
50 biológico pero no da lugar a propiedades mecánicas suficientes, especialmente en lo que respecta al módulo de tracción.

La solicitante ha constatado que la asociación de al menos una poliamida, que puede ser parcialmente de origen biológico y que contiene al menos una entidad MXD, con refuerzos de origen biológico o naturales podía permitir la obtención de materiales que presenten buenas propiedades de uso. Esta poliamida que contiene una entidad MXD
55 presenta además un intervalo de temperaturas de transformación compatible con la incorporación de fibras naturales termosensibles.

Resumen de la invención

5 La invención trata de una composición a base de al menos una poliamida que presenta al menos una entidad MXD, en la que MXD designa la metaxilileno diamina (MXD) o una mezcla de metaxilileno diamina (MXD) y de paraxilileno diamina (PXD), con uno o varios refuerzos de origen biológico, entendiéndose el término "de origen biológico" en el sentido de la norma ASTM D6852 y, más preferentemente, en el sentido de la norma ASTM D6866.

La norma ASTM D6852 indica la parte de productos de origen natural en la composición, mientras que la norma ASTM D6866 precisa el procedimiento y las condiciones de medición del carbono orgánico renovable, es decir, procedente de la biomasa.

10 El o los refuerzos de la composición de acuerdo con la invención se dicen de origen biológico, es decir, contienen carbono orgánico procedente de la biomasa y determinado según la norma ASTM D6866. En dicha hipótesis, se puede considerar que la composición de acuerdo con la invención es incluso parcialmente de origen biológico, lo que supone una ventaja con respecto a las composiciones a base de fibras que no son de origen biológico, por ejemplo, procedentes de materias primas fósiles.

15 La invención se refiere asimismo a procedimientos de fabricación de un material compuesto a partir de dicha composición de acuerdo con las reivindicaciones 20, 21, 22, 23, 24 y 25, los procedimientos de obtención de objetos a partir de composiciones de la invención, así como los objetos de utilización de las composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 26 y 28, y los objetos de la invención de acuerdo con la reivindicación 27.

20 Claramente, se conoce por el documento WO 00/59989 una composición que contiene una poliamida de origen biológico que contiene fibras naturales. A pesar de ello, con la lectura de esta técnica anterior, no parecería evidente para el experto en la técnica seleccionar una PA basada en la MXD y asociarla a refuerzos de origen biológico, para obtener un material que presentase buenas propiedades mecánicas y que pudiese transformarse a temperaturas que limiten la degradación de las fibras naturales. En el presente documento, las diaminas alifáticas son preferentes y se ejemplifican con respecto a la MDX que es el objeto de la invención.

Descripción detallada

25 Como preámbulo, es preciso que la expresión "comprendido(a) entre" utilizada a continuación en esta descripción se entienda como inclusiva de los límites citados.

Por MXD, se entiende la metaxilileno diamina o una mezcla de metaxilileno diamina (MXD) y de paraxilileno diamina (PXD). Preferentemente, la diamina MXD será mayoritaria en la mezcla. Esta diamina MXD y/o PXD se produce habitualmente a partir de recursos de origen fósil.

30 El término "de origen biológico" se entiende en el sentido de la norma ASTM D6852 y, más preferentemente, en el sentido de la norma ASTM D6866, como se indica anteriormente.

Por acondicionamiento, se entiende una permanencia del material durante 15 días a 23 °C a una humedad relativa de un 50 %.

35 Por refuerzo, se entienden las fibras cortas o largas, fibras continuas tejidas o no, fieltro tejido o no tejido o incluso triturados, harinas, que permiten el aumento del módulo de tracción cuando se combina con matrices poliméricas.

La composición de acuerdo con la invención comprende al menos una poliamida, presentando dicha poliamida al menos una entidad MXD.

40 De acuerdo con una primera variante de la invención, esta poliamida es una homopoliamida que responde a la fórmula MXD.Z, siendo la entidad MXD como se define anteriormente y siendo la entidad Z un diácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático en C₄-C₃₆.

De acuerdo con una segunda variante de la invención, esta poliamida es una copoliamida que responde a la fórmula A/MXD.Z, en la que:

- la entidad MXD es como se define anteriormente,

- la entidad Z es un diácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático en C₄-C₃₆, y

45 - la entidad A se selecciona entre una lactama, un α,ω -aminoácido carboxílico y el producto de la reacción de un diácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático en C₄-C₃₆ con una diamina alifática, cicloalifática, arilalifática o aromática en C₄-C₃₆.

Preferentemente, la proporción ponderal del motivo MXD.Z en la copoliamida de fórmula A/MXD.Z representa más de un 50 %, preferentemente, más de un 75 % y más preferentemente más de un 85 %.

50 Formulado de otra manera, la proporción molar del motivo MXD.Z en la copoliamida de fórmula A/MXD.Z representa

más de un 25 %, preferentemente, más de un 50 % y más preferentemente más de un 65 %.

Estemos en el marco de la primera o de la segunda variante de la invención, la entidad Z puede ser un diácido carboxílico alifático que comprende al menos 6, de forma ventajosa 7 y más preferentemente 10, átomos de carbono.

5 Por lo tanto, Z puede ser un diácido alifático de fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ con $(y+2) = 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18$.

A y/o Z corresponden a una entidad preferentemente de origen biológico.

10 A, cuando está presente, puede obtenerse a partir de un monómero lactama (especialmente caprolactama o lauril lactama) un α,ω -aminoácido carboxílico (tal como el ácido 6-aminohexanoico, el ácido 10-aminodecanoico, el ácido 11-aminoundecanoico o incluso el ácido 12-aminododecanoico) o el producto de reacción entre un diácido carboxílico y una diamina.

Son en particular susceptibles de preverse:

15 - las diaminas alifáticas, preferentemente lineales, saturadas o no, seleccionadas, por ejemplo, entre la butanodiamina, la pentanodiamina, la hexanodiamina, la heptanodiamina, la nonanodiamina, la decanodiamina, la undecanodiamina, la dodecanodiamina, la tridecanodiamina, la tetradecanodiamina, la hexadecanodiamina, la octadecanodiamina, la octadecenodiamina, la eicosanodiamina, la docosanodiamina y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos,

- las diaminas aromáticas o arilalifáticas, tales como, por ejemplo, la MXD, y la PXD (paraxilileno diamina),

20 - las diaminas cicloalifáticas tales como, por ejemplo, la isoforona diamina, la piperacina, el 1,3-bisaminometilciclohexano, el bis(metilaminociclohexil)metano (BMACM),

- los diácidos alifáticos, preferentemente lineales, saturados o no, seleccionados, por ejemplo, entre el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido heptanodioico, el ácido acelaico, el ácido sebácico, el ácido undecanodioico, el ácido dodecanodioico, el ácido Brasilico, el ácido tetradecanodioico, el ácido hexadecanodioico, el ácido octadecanoico, el ácido octadecenoico, el ácido eicosanodioico, el ácido docosanodioico y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 carbonos,

25 - los diácidos aromáticos o arilalifáticos, tales como, por ejemplo, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDCA), el ácido furano dicarboxílico,

- los diácidos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (CHDA).

Cuando la poliamida responde a la fórmula A/MXD.Z, la entidad A puede ser una lactama o un α,ω -aminoácido carboxílico que comprende al menos 6, y más preferentemente al menos 10, átomos de carbono.

30 De forma ventajosa, la entidad A se selecciona entre la caprolactama, la lactama 12, el ácido 11-aminoundecanoico y el ácido 12-aminododecanoico.

En el caso en que la entidad A es el producto de condensación de una diamina con un diácido carboxílico, dicha diamina es una diamina aromática, preferentemente la metaxilileno diamina o una mezcla de metaxilileno diamina y de paraxilileno diamina.

Las selecciones de A y Z se hacen preferentemente de forma que:

35 - A y/u Z son de origen parcial o totalmente biológico,

- la temperatura de fusión de la (co)poliamida es inferior o igual a 215 °C (medida por DSC - rampa de 20 °C/min - según la norma ISO 11357-3 (1999)),

- el módulo de tracción de la (co)poliamida es superior o igual a 2000 MPa (medido según la norma ISO 527 1BA en muestras acondicionadas).

40 Preferentemente, se dará preferencia a las poliamidas siguientes: MXD.Z, siendo Z ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico o ácido tetradecanodioico. Preferentemente incluso, Z es ácido sebácico. El ácido sebácico se obtiene habitualmente a partir del aceite de ricino, que se obtiene a partir de la planta del mismo nombre.

Preferentemente, se dará preferencia a las copoliamidas siguientes:

45 - A/MXD.Z, siendo A ácido 11-aminoundecanoico o ácido 10-amino-decanoico, siendo Z ácido adípico, ácido sebácico o ácido dodecanodioico. Preferentemente incluso, Z es ácido adípico y A es ácido 11-aminoundecanoico. El ácido 11-aminoundecanoico se obtiene habitualmente a partir del aceite de ricino, que se obtiene a partir de la planta del mismo nombre.

- A/MXD.Z, siendo A caprolactama o lactama 12, siendo Z ácido adípico, ácido sebácico o ácido dodecanodioico. Preferentemente incluso, Z es ácido adípico.
 - A/MXD.Z, siendo A el producto de condensación de un diácido carboxílico y una diamina, siendo Z ácido adípico, ácido sebácico o ácido dodecanodioico. Preferentemente, el diácido carboxílico de A se selecciona entre el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido dodecanodioico, el ácido isoftálico y el ácido tereftálico. Preferentemente, la diamina se selecciona entre la hexametileno diamina, la decanodiamina, la dodecanodiamina y la MXD. La decanodiamina se obtiene habitualmente por aminación, después hidrogenación del ácido sebácico, obtenido a su vez habitualmente a partir del aceite de ricino.
- 5
- Cuando puede resultar necesario, no se excluye mezclar la poliamida basada en la MXD con otra poliamida o copoliamida.
- 10
- Por lo tanto, la composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos una segunda poliamida, pudiendo ser esta última una homopoliamida o una copoliamida.
- La proporción en peso de esta otra poliamida o copoliamida (con respecto al conjunto de poliamidas presentes en la composición) es inferior a un 50 %, preferentemente inferior a un 25 %, preferentemente incluso inferior a un 15 %.
- 15
- La primera y/o la segunda poliamida(s) de la composición puede(n) ser, en su totalidad o en parte, origen biológico, es decir, contener carbono orgánico procedente de la biomasa y determinado según la norma ASTM D6866. Por lo tanto, se refuerza incluso el carácter del origen biológico de la composición en su conjunto.
- El refuerzo de origen biológico de la composición de acuerdo con la invención comprende al menos un elemento seleccionado entre las fibras o harinas vegetales, las fibras animales, los polímeros de origen biológico, las fibras de carbono y los nanotubos de carbonos de origen biológico, entendiéndose el término "de origen biológico" en el sentido de la norma ASTM D6852 y, más preferentemente, en el sentido de la norma ASTM D6866.
- 20
- Una mezcla de dos, o más, refuerzos de una misma categoría o de categorías distintas se puede prever evidentemente en el marco de la presente invención.
- Los refuerzos de origen biológico a los que se refiere la invención pueden ser:
- 25
- las fibras o harinas vegetales que comprenden las fibras o harinas que provienen de pelos seminales de granos (algodón, miraguano), las fibras o harinas liberianas extraídas de tallos de plantas (lino, cáñamo, kenaf, yute, ramio...), las fibras o harinas duras extraídas de hojas (sisal, abacá...), troncos (cáñamo de Manila, madera en general), cascarillas de frutos (nuez de coco...),
 - las fibras animales que provienen de pelos, tales como vellón animal, y secreciones tales como la seda,
 - las fibras de carbono o nanotubos de carbono provenientes de materias primas de origen biológico,
 - las fibras de polímeros provenientes de materiales de origen biológico,
 - los triturados de cortezas o de pepitas (avellanas, nueces...), de caparzones de animales (cangrejos...), de granos (arroz...).
- 30
- Preferentemente, la invención se refiere a las fibras vegetales y más preferentemente a las fibras de lino, de cáñamo, de sisal, de kenaf, de abacá o de yute.
- 35
- Preferentemente, el refuerzo de origen biológico, esté constituido de un único o de varios de los elementos destallados anteriormente, representa de un 5 a un 50 %, preferentemente de un 15 y un 40 % en peso del peso total de la composición.
- 40
- En una versión particular de la invención, cuando el refuerzo de origen biológico está constituido por nanotubos de origen biológico, los intervalos ponderales podrán disminuirse de manera que este refuerzo represente de un 2 a un 20 % en peso del peso total de la composición de acuerdo con la invención.
- En una versión ventajosa de la invención, el refuerzo de origen biológico se presenta en forma de un triturado, de una harina, de una fibra corta, de una fibra larga, de fibras continuas tejidas, de fibras continuas no tejidas, de fieltro de fibras tejidas o no tejidas.
- 45
- Se refiere igualmente la invención a las fibras de origen biológico continuas tejidas o no, los tejidos de origen biológico (fieltros tejidos o no tejidos obtenidos con la ayuda de estas fibras o combinaciones de estas fibras).
- Cuando sea necesario, no se descarta añadir refuerzos que no sean de origen biológico, tales como fibras de carbono o nanotubos de carbono de origen fósil, fibras de vidrio... además del refuerzo de origen biológico, o incluso de cargas tales como talco, tiza, mica, caolín, montmorillonita.
- 50
- Por lo tanto, la composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un segundo refuerzo

que no es de origen biológico en el sentido de la norma ASTM D6852 y, además, preferentemente, en el sentido de la norma ASTM D6866, pudiendo ser dicho segundo refuerzo una fibra de carbono, nanotubos de carbono o fibras de vidrio.

- 5 Preferentemente, la proporción ponderal del conjunto de los refuerzos, a saber, del o de los refuerzos de origen biológico y, en su caso, del o de los refuerzos de origen no biológico, está comprendida entre un 5 y un 80 %, de forma ventajosa entre un 10 y un 70 %, preferentemente entre un 15 y un 50 % y, de forma aún más preferentemente, entre un 15 y un 40 % del peso total de la composición.

De forma ventajosa, la relación másica (refuerzo(s) de origen biológico) respecto a (refuerzo(s) de origen no biológico) es superior a 0,3, preferentemente superior o igual a 1, y más particularmente superior o igual a 3.

- 10 Preferentemente, estos otros refuerzos de origen no biológico representan menos de un 30 % y más particularmente menos de un 20 % en peso del peso total de la composición de acuerdo con la invención.

Igualmente, es a veces necesario modificar los refuerzos, en particular las fibras, de la composición de acuerdo con la invención por un tratamiento adecuado que permita mejorar la adhesión de estos refuerzos con la matriz.

- 15 Por lo tanto, el refuerzo de origen biológico y, en su caso, el segundo refuerzo de origen no biológico pueden someterse a un tratamiento dirigido a mejorar su adhesión con respecto a las poliamidas, seleccionándose dicho tratamiento entre:

- un tratamiento químico,
- un recubrimiento previo del refuerzo por un agente de unión polimérico,
- un tratamiento con plasma,

20 - un tratamiento mecánico o termomecánico,

- un tratamiento con láser,
- irradiación y o UV.

- 25 Por lo tanto, se podrán considerar tratamientos químicos tales como la utilización de aminosilanos, el recubrimiento previo de las fibras por un agente de unión polimérico, el tratamiento con plasma, láser, irradiación y o UV u otro tratamiento químico o mecánico que permita mejorar la adhesión de estos refuerzos, especialmente en forma de fibras, con la matriz. En ciertos casos, se puede utilizar un tratamiento básico (carbonato sódico), seguido o no de lavado con agua, a fin de eliminar ciertos compuestos de superficie y permitir por lo tanto una mejor unión.

- 30 Además, las composiciones de la presente invención podrán contener también uno o varios aditivos tales como agentes de unión, que pueden ser poliméricos, modificadores de la resistencia al impacto, auxiliares tecnológicos, estabilizadores UV, termoestabilizadores, pirorretardantes tales como, en particular, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ y los fosfinatos. Los agentes de unión apuntados en el presente documento están destinados a mejorar la adhesión de los refuerzos con la(a) poliamida(s).

Estos aditivos representan en general menos de un 50 % en peso, preferentemente menos de un 20 % en peso, del peso total de la composición.

- 35 Para los agentes de unión, modificadores de la resistencia al impacto, auxiliares tecnológicos, estabilizadores UV y termoestabilizadores, el contenido es, en particular, inferior a un 20 % y preferentemente inferior a un 10 % en peso del peso total de la composición.

- 40 En resumen, la composición de acuerdo con la invención puede además comprender cargas tales como talco, montmorillonita, tiza, mica y caolín, preferentemente en una proporción ponderal que puede representar menos de un 30 %, y más particularmente menos de un 20 %, del peso total de la composición.

Las composiciones a base de poliamidas y de refuerzos de origen biológico de acuerdo con la invención se caracterizan por un módulo de tracción en estado acondicionado (medido según la norma ISO 527 1BA en muestras acondicionadas 15 días a 23 °C y con un 50 % de humedad relativa) preferentemente superior a 3500 MPa, preferentemente incluso superior a 5000 MPa.

- 45 Estas composiciones pueden utilizarse para la fabricación de un material compuesto a partir de una composición que comprende uno o más refuerzos de origen biológico en forma de fibras cortas, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

A- mezcla del refuerzo de origen biológico y de la (de las) poliamida(s) en una extrusionadora o una malaxadora entre 180 °C y 240 °C, especialmente entre 200 °C y 240 °C, por ejemplo, a 215 °C,

- 50 B- extrusión del junco,

C- granulación del junco.

Los objetos de la invención se obtienen:

- 5 - para un refuerzo de origen biológico en forma de fibras cortas, por inyección a 215 °C (o compresión por inyección) de gránulos de fibras cortas, obteniéndose el gránulo por mezcla ("compounding" en terminología anglosajona) en la extrusora o malaxadora, entre 180 °C y 240 °C, especialmente entre 200 °C y 240 °C, por ejemplo, a 215 °C, una vez obtenidas las composiciones de la invención y el corte del junco.
- 10 - para un refuerzo de origen biológico en forma de fibras largas, por inyección a 215 °C (o compresión por inyección) de gránulos de fibras largas, obteniéndose el gránulo por impregnación de haces de fibras continuas en la poliamida fundida entre 180 °C y 240 °C, especialmente entre 200 °C y 240 °C, por ejemplo, a 215 °C, por medio de una extrusora con cabezal transversal después de haberse obtenido el corte del junco. Las fibras largas en forma de mecha ("roving" en terminología anglosajona) también pueden incorporarse directamente durante la inyección.
- 15 - para un refuerzo de origen biológico en forma de fieltros tejidos o no tejidos, obtención de placas estratificadas por prensado en caliente entre 180 °C y 240 °C, especialmente entre 200 °C y 240 °C, por ejemplo, a 215 °C, de un apilamiento, en alternancia, de fieltros de fibras tejidas y no tejidas y de películas de una o más poliamidas o laminado de fieltros de fibras tejidas o no tejidas sobre una película de poliamida(s).
- 20 - para un refuerzo de origen biológico en forma de haces de fibras, o un fieltro de fibras (tejidas o no tejidas), realización de preimpregnados obtenidos, sea por impregnación (recubrimiento) de fibras en un baño de poliamida fundida entre 180 °C y 240 °C, especialmente entre 200 °C y 240 °C, por ejemplo, a 215 °C (en el caso de haces de fibras, con una extrusora con cabezal transversal), sea por impregnación en un lecho fluidificado (es decir, espolvoreado por vía electrostática después de la fusión del polvo de la(s) poliamida(s) en una estufa llevada entre 180 °C y 240 °C, especialmente entre 200 °C y 240 °C (por ejemplo, a 215 °C), sea por espolvoreado después del recubrimiento en vía fundida entre 180 °C y 240 °C, especialmente entre 200 °C y 240 °C, por ejemplo, a 215 °C, después realización del compuesto a partir de preimpregnados, sea por enrollamiento de filamentos (enrollamiento en un mandril de haces de fibras), para la realización de cuerpos huecos por ejemplo, o incluso por prensado y termoformado de placas elaboradas a partir de fieltros de fibras preimpregnadas, para la fabricación de cascos.
- 25 - finalmente, para un refuerzo de origen biológico en forma de haces de fibras, realización del compuesto por pultrusión para realizar perfiles (tirada de haces de fibras e impregnación en continuo de la (las) poliamida(s) fundida(s) o en un lecho fluidificado y paso a través de un conformador caliente que da la forma de la sección del perfil), llevado entre 180 °C y 240 °C, especialmente entre 200 °C y 240 °C y, por ejemplo, a 215 °C.

30 Salvo indicación contraria, los intervalos de temperaturas que se acaban de citar son los medidos en la composición en estado fundido.

Los objetos obtenidos a partir de las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser piezas destinadas:

- al sector no limitado del automóvil, tales como cubreculata, colector de admisión, caja de radiador,
- a los sectores de la construcción,
- 35 - a los sectores eléctricos o electrónicos tales como cajas, cascos o cofres,
- a los sectores del deporte, tales como, por ejemplo, elemento del calzado.

Ejemplos

Ejemplos 1 y 2: MXD.10 no reforzado

40 Pesas según ISO 527 1BA de poliamida MXD.10 sintetizada a partir de metaxilileno diamina y ácido sebácico que tiene un índice de fluidez a la fusión ("melt flow index" o MFI según la terminología anglosajona) de 20 g/min a 275 °C bajo 2,16 kg se moldean por inyección a 210 °C en un molde mantenido a 30 °C o 120 °C con una prensa de inyección de 60 toneladas. Los gránulos de poliamida MXD.10 se han secado previamente a 60 °C durante 12 horas en una estufa al vacío.

La temperatura de fusión se mide por DSC según la norma ISO11357.

45 Las pesas de MXD.10, pero igualmente de PA6 y de PA11, se acondicionan durante 15 días a 23 °C a una humedad relativa de un 50 %. Las propiedades en tracción se obtienen con el protocolo descrito en la norma ISO527 1BA.

En la tabla 1 a continuación, los módulos de tracción se comparan entre MXD.10 inyectada a 210 °C, poliamida-6 (PA6, Ultramid® 8202 comercializada por BASF) inyectada a 260 °C y poliamida-11 (PA11, Rilsan® BMNO TLD comercializada por Arkema) inyectada a 240 °C.

50

Tabla 1

	Ejemplos		comparativos	
	1	2	A ⁽¹⁾	B ⁽²⁾
Poliamida	MXD.10	MXD.10	PA6	PA11
T inyección (°C)	210	210	260	220-240
T molde (°C)	120-125	30-35	80	30-60
T fusión (°C)	193	193	220	187-191
Módulo de tracción (MPa) no acondicionado	3700	2700	2800	1260
Módulo de tracción (MPa) acondicionado	3600	2550	970	1070
Densidad (g/cm ³) ISO R1183 D	1,12	1,12	1,14	1,03

5 Es importante señalar que la PA MXD.10 es mucho menos sensible al acondicionamiento (recuperación en agua más débil) que la PA6, puesto que los módulos de tracción disminuyen de un 2 a un 6 % para la PA MXD.10, mientras que para la PA6 el módulo disminuye en un 66 %. Esta ventaja es importante sobre todo cuando se trata de introducir refuerzos naturales no tratados que aumentan en general la recuperación en agua del compuesto.

Por otra parte, la PA MXD.10 se puede inyectar a 210 °C, mientras que la poliamida-6, por su parte, se inyecta preferentemente a 260 °C y la poliamida-11 a 240 °C

10 Se revela en esta comparación que es necesario tener en cuenta propiedades, especialmente propiedades mecánicas, medidas en muestras que se han acondicionado.

Ejemplos 3 y comparativos C a F: poliamidas con un 15 % en peso de refuerzos

Diferentes composiciones que comprenden un 85 % en peso de una poliamida y un 15 % en peso de refuerzos se han preparado a partir de los productos siguientes:

15 Las poliamidas implementadas son las siguientes:

- la poliamida MXD.10 (Tf de 193 °C) es idéntica a la de los ejemplos 1 y 2;

- la poliamida 6 (representada como PA6, Tf de 220 °C) corresponde a ULTRAMID® B3 de calidad comercial de la sociedad BASF;

20 - la poliamida 11 (PA11, Tf de 187-191 °C) corresponde a RILSAN® BMNO de calidad de la sociedad ARKEMA FRANCE;

Las temperaturas de fusión Tf mencionadas anteriormente se han medido por DSC según la norma ISO 11357.

El refuerzo de origen no biológico está constituido por fibras de vidrio lubricadas a fin de garantizar la unión con la matriz. Estas fibras de vidrio se designan como "FV" en la tabla 2 a continuación.

Los refuerzos de origen biológico sometidos a prueba son:

25 - microfibrillas de celulosa (designadas como "celulosa" en la tabla 2 a continuación) comercializadas por la sociedad Rettenmaier con la marca Arbocel®. La calidad seleccionada en este ejemplo es la BWW40 constituida por más de un 99 % en peso de celulosa;

- fibras de lino (designadas como "lino" en la tabla 2 a continuación) comercializadas por la sociedad Dehondt con la marca Lintex®. La calidad seleccionada en este ejemplo es la M10F.

30 Antes de la mezcla, los refuerzos de origen biológico se secan previamente entre 100 °C y 110 °C en una estufa

ES 2 647 214 T3

durante 12 horas al vacío. Igualmente, los gránulos de PA MXD.10, PA6 y PA11 se secan previamente 60 °C y 80 °C durante 12 horas en una estufa al vacío.

5 Las mezclas de poliamidas y de refuerzos de origen biológico tales como las detalladas en la tabla 2 a continuación se realizan en una microextrusionadora Explore® de husillo doble rotatoria de la sociedad DSM. Esta herramienta está
 10 constituida por una cámara de mezcla termorregulada provista de 2 husillos corrotorios. La introducción de los productos se efectúa con ayuda de un pistón corredizo. La cámara de mezcla está equipada de un canal de recirculación y de una hilera que se puede cerrar, lo que permite hacer recircular la materia durante un tiempo fijo. La hilera se abre seguidamente y la materia se recoge en un recipiente igualmente regulado térmicamente (pistola de calentamiento). Esta pistola de calentamiento se conecta seguidamente a una microinyectora que permite moldear
 15 pesas normalizadas del tipo ISO 527 1BA aplicando un ciclo de presiones variables y de duraciones de moldeo controladas, como lo que se hace habitualmente con una prensa de inyección. El molde es también termorregulado, lo que permite moldear a temperaturas variables.

Para los ejemplos descritos a continuación, las mezclas se realizan:

15 - a una temperatura comprendida entre 190 °C y 220 °C medida en la materia fundida para las mezclas que contienen PA, MXD.10 o PA 11, y refuerzos naturales, y

- a una temperatura de 230°C medida en la materia fundida para las mezclas que contienen PA 6, y refuerzos naturales.

20 Los refuerzos de origen biológico y las poliamidas se introducen en la cámara de mezcla termorregulada con ayuda de un pistón corredizo. Las mezclas se realizan con una velocidad de husillo regulada a 100 vueltas por minuto. El tiempo de recirculación seleccionado es de 90 segundos. Durante la inyección, la pistola de calentamiento se termorregula a una temperatura similar a la temperatura de mezcla y el molde entre 40 °C y 80 °C. La presión máxima del ciclo es de 16 bares. Las duraciones de mantenimiento en el molde están comprendidas entre 6 y 20 segundos.

Las pesas obtenidas a partir de diferentes composiciones del ejemplo 3 de acuerdo con la invención y de los ejemplos comparativos E y F se acondicionan seguidamente durante 15 días a 23 °C con una humedad relativa de un 50 %.

25 Las propiedades mecánicas de estas pesas después del acondicionamiento, en particular los valores de los módulos de tracción se evalúan respetando el protocolo descrito en la norma ISO 527 1BA. Los valores del módulo de tracción (MPa), los de la desviación estándar, así como los de la densidad se presentan en la tabla 2 a continuación.

En esta tabla 2 se informa igualmente de los valores de los módulos de tracción (según la norma ISO 527 1BA) y de densidad revelados:

30 - para el ejemplo comparativo C: en la ficha técnica de ULTRAMID® B3EG3 de calidad comercial (PA6 + fibras de vidrio) de la sociedad BASF,

- para el ejemplo comparativo D: en la ficha técnica de una mezcla de PA11 y de fibras de vidrio fabricada por la sociedad ARKEMA France.

Tabla 2

	Ejemplo	Ejemplos comparativos			
	3	C	D	E	F
Poliamida (85 % en peso)	MXD.10	PA6	PA11	PA11	PA6
Refuerzos (15 % en peso)	celulosa	FV	FV	lino	lino
Módulo de tracción (MPa)	4000	3500	3000	2000	1900
+/- desviación estándar	+/-500	-	-	+/-500	+/-250
Densidad	1,16	1,24	1,12	1,08	1,16

35 Se observa que el módulo de tracción del ejemplo 3 alcanza un valor al menos igual, o incluso superior, a los de las pesas acondicionadas formadas a partir de PA6 y de fibras de vidrio (ejemplo comparativo C) y esto para densidades mucho menores.

Ejemplos 5 y comparativos G a K: poliamidas con un 30 % en peso de refuerzos

ES 2 647 214 T3

Diferentes composiciones que comprenden un 70 % en peso de una poliamida y un 30 % en peso de refuerzos se han preparado a partir de los productos indicados a continuación

Las poliamidas implementadas son las siguientes:

- la poliamida MXD.10 (Tf de 193 °C) es idéntica a la de los ejemplos 1 a 3,

5 - la poliamida 6 (PA6, Tf de 220 °C) corresponde a ULTRAMID® B36 de calidad comercial de la sociedad BASF,

- la poliamida 11 (PA11, Tf de 187-191 °C) corresponde a Rilsan® BMNO de calidad comercial de la sociedad ARKEMA FRANCE.

Las temperaturas de fusión Tf mencionadas anteriormente se han medido por DSC según la norma ISO 11357.

10 El refuerzo de origen no biológico está constituido por las mismas fibras de vidrio lubricadas mencionadas para los ejemplos comparativos C y D descritos anteriormente. Estas fibras de vidrio se designan como "FV" en la tabla 3 a continuación.

Las fibras de lino (designadas como "lino" en la tabla 3 a continuación) son las mismas que las ya implementadas en los ejemplos comparativos E y F.

15 El protocolo de preparación de las composiciones y de fabricación de las pesas descrito para los ejemplos 3 y comparativos E y F se reproduce, pero con un 30 % en peso de refuerzos de origen biológico en la mezcla seca antes de la introducción en la microextrusora, habiéndose secado los gránulos de poliamidas así como los refuerzos en las mismas condiciones que las descritas anteriormente.

Las pesas obtenidas a partir de diferentes composiciones del ejemplo 5 de acuerdo con la invención y de los ejemplos comparativos H y K se acondicionan seguidamente durante 15 días a 23 °C con una humedad relativa de un 50 %.

20 Las propiedades mecánicas de estas pesas después del acondicionamiento, en particular los valores de los módulos de tracción se evalúan respetando el protocolo descrito en la norma ISO 527 1BA. Los valores de los módulos de tracción (MPa) y de la densidad se presentan en la tabla 3 a continuación.

En esta tabla 3 se informa igualmente de los valores de los módulos de tracción (según la norma ISO 527 1BA, salvo en el caso del ejemplo comparativo G) y de densidad revelados:

25 - para el ejemplo comparativo G: en el ejemplo (9= del documento EP 0 960 162 (habiéndose precisado que la medida del módulo de tracción se da según la norma DIN 53455),

- para el ejemplo comparativo I: en la ficha técnica de Rilsan® BZM30 O TL de calidad (PA11 + fibras de vidrio) comercializado por la sociedad ARKEMA BASF;

30 - para el ejemplo comparativo J: en la ficha técnica de ULTRAMID® B3EG3 de calidad comercial (PA6 + fibras de vidrio) de la sociedad BASF.

Tabla 3

	Ejemplo	Ejemplos comparativos				
	5	G	H	I	J	K
Poliamida (70 % en peso)	MXD.10	PA11	PA11	PA11	PA6	PA6
Refuerzos (30 % en peso)	lino	lino largo	lino	FV	FV	lino
Módulo de tracción (MPa)	6000	4050	3500	5300	6200	3300
+/- desviación estándar	+/-500		+/-500			+/-500
Densidad	1,20	-	1,13	1,26	1,37	1,22

35 Se observa que el módulo de tracción del ejemplo 5 alcanza un valor similar a los de las pesas acondicionadas y formadas a partir de PA6 y de fibras de vidrio (ejemplo comparativo J), que se conocen como particularmente satisfactorios en términos de módulo, y esto para densidades mucho menores.

Es evidentemente posible adaptar la selección de las fibras de origen biológico a las propiedades mecánicas, especialmente del módulo de tracción y de la densidad, investigadas.

5 Dada una naturaleza y cantidad similares de refuerzos de origen biológico, las composiciones de acuerdo con la invención permiten obtener un material con un rendimiento claramente mayor en términos de propiedades mecánicas que un material a base de PA11 o de PA6. Se referirá en particular a los ejemplos 5 y comparativo H en el caso de la PA11, y a los ejemplos 5 y comparativo K, en el caso de la PA6.

En el caso de una composición a base de PA11, esta constante se mantiene siempre variable, aun en el caso de que las fibras de origen biológico de lino se sustituyan por una cantidad ponderal equivalente de fibras de vidrio (véanse los ejemplos 5 y comparativo I).

10

REIVINDICACIONES

1. Composición a base de al menos una poliamida que presenta al menos una entidad MXD, designando MXD la metaxilileno diamina o una mezcla de metaxilileno diamina y de paraxilileno diamina, y un refuerzo de origen biológico en el sentido de la norma ASTM D6852.
- 5 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la poliamida responde a la fórmula MXD-Z, siendo la entidad Z un diácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático en C₄-C₃₆.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la poliamida es una copoliamida que responde a la fórmula A/MXD.Z, siendo la entidad Z un diácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático en C₄-C₃₆ y seleccionándose la entidad A entre una lactama, un α,ω -aminoácido carboxílico y el producto de la reacción de un diácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático en C₄-C₃₆ con una diamina alifática, cicloalifática, arilalifática o aromática en C₄-C₃₆.
- 10 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, caracterizada por que la entidad Z es un diácido carboxílico alifático que comprende al menos 6, de forma ventajosa 7 y más preferentemente 10, átomos de carbono.
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, caracterizada por que la entidad A es una lactama o un α,ω -aminoácido carboxílico que comprende al menos 6, y más preferentemente al menos 10, átomos de carbono.
- 15 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque, la entidad A se selecciona entre la caprolactama, la lactama 12, el ácido 11-aminoundecanoico y el ácido 12-aminododecanoico.
7. Composición de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, caracterizada porque, siendo la entidad A el producto de condensación de una diamina con un diácido carboxílico, dicha diamina es una diamina aromática, preferentemente la metaxilileno diamina o una mezcla de metaxilileno diamina y de paraxilileno diamina.
- 20 8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizada porque la proporción molar del motivo MXD.Z, en la copoliamida de fórmula A/MXD.Z, representa más de un 25 %, preferentemente, más de un 50 % y más preferentemente más de un 65 %.
9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el refuerzo de origen biológico comprende al menos un elemento seleccionado entre las fibras vegetales, las fibras animales, los polímeros de origen biológico, las fibras de carbono y los nanotubos de carbonos de origen biológico.
- 25 10. Composición de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada porque la fibra vegetal se selecciona entre lino, cáñamo, sisal, kenaf, abacá y yute.
11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el refuerzo de origen biológico se presenta en forma de un triturado, de una harina, de una fibra corta, de una fibra larga, de fibras continuas tejidas, de fibras continuas no tejidas, de fieltro de fibras tejidas o no tejidas.
- 30 12. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque comprende además al menos un segundo refuerzo que no es de origen biológico, pudiendo ser dicho segundo refuerzo una fibra de carbono, nanotubos de carbono o fibras de vidrio.
- 35 13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada porque la relación másica (refuerzo de origen biológico) respecto a (segundo refuerzo de origen no biológico) es superior a 0,3, preferentemente superior o igual a 1, y más particularmente superior o igual a 3.
14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque la proporción ponderal del refuerzo de origen biológico y, en su caso, del segundo refuerzo de origen no biológico, está comprendida entre un 5 y un 80 %, de forma ventajosa entre un 10 y un 70 %, preferentemente entre un 15 y un 50 % y, de forma aún más preferentemente, entre un 15 y un 40 % del peso total de la composición.
- 40 15. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque comprende además al menos una segunda poliamida.
16. Composición de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque la proporción ponderal de la segunda poliamida representa menos de un 50 %, preferentemente menos de un 25 %, y más particularmente menos de un 15 % del conjunto de las poliamidas.
- 45 17. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque comprende además al menos un aditivo seleccionado entre los modificadores de la resistencia al impacto, los auxiliares tecnológicos, los estabilizadores UV y los termoestabilizadores, los pirorretardantes, preferentemente en una proporción ponderal que representa menos de un 50 %, de forma ventajosa menos de un 20 %, del peso total de la composición.
- 50

18. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada porque comprende además cargas tales como talco, montmorillonita, tiza, mica y caolín, preferentemente en una proporción ponderal que representa menos de un 30 %, y más particularmente menos de un 20 %, del peso total de la composición.
- 5 19. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada porque el refuerzo de origen biológico y, en su caso, el segundo refuerzo de origen no biológico se someten a un tratamiento dirigido a mejorar su adhesión con respecto a las poliamidas, seleccionándose dicho tratamiento entre:
- un tratamiento químico,
 - un recubrimiento previo del refuerzo por un agente de unión polimérico,
 - un tratamiento con plasma,
- 10 - un tratamiento mecánico o termomecánico,
- un tratamiento con láser,
 - irradiación y o UV.
- 15 20. Procedimiento de fabricación de un material compuesto a partir de una composición que comprende un refuerzo de origen biológico en forma de fibras cortas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:
- A- mezcla del refuerzo de origen biológico y de la (de las) poliamida(s) en una extrusora o una malaxadora entre 180 °C y 240 °C,
- B- extrusión del junco,
- C- granulación del junco.
- 20 21. Procedimiento de fabricación de un material compuesto a partir de una composición que comprende un refuerzo de origen biológico en forma de fibras largas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:
- A- impregnación del refuerzo de origen biológico en la(s) poliamida(s) fundida(s) entre 180 °C y 240 °C por medio de una extrusora con cabezal transversal,
- 25 B- extrusión del junco,
- C- granulación del junco.
22. Procedimiento de fabricación de un material compuesto a partir de una composición que comprende un refuerzo de origen biológico en forma de fibras, tejidas o no tejidas, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:
- 30 A- apilamiento, en alternancia, del refuerzo de origen biológico y de películas de la(s) poliamida(s) o laminado de multicapas de refuerzo de origen biológico alternadas por una película de poliamida(s).
- B- prensado en caliente entre 180 y 240 °C.
- 35 23. Procedimiento de fabricación de un material compuesto a partir de una composición que comprende un refuerzo de origen biológico en forma de fibras continuas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:
- A- preimpregnación del refuerzo de origen biológico en un lecho fluidificado de poliamida(s) por vía electrostática, después calentamiento en estufa llevada entre 200 °C y 240 °C, o en la(s) poliamida(s) fundida(s),
- B- enrollamiento de filamentos,
- C- calentamiento en estufa llevada entre 180 °C y 240 °C.
- 40 24. Procedimiento de fabricación de un material compuesto a partir de una composición que comprende un refuerzo de origen biológico en forma de fibras, tejidas o no tejidas, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:
- A- preimpregnación del refuerzo de origen biológico,
- B- fabricación de placas por prensado en caliente entre 180 °C y 240 °C.
- 45 25. Procedimiento de fabricación de un material compuesto a partir de una composición que comprende un refuerzo de

ES 2 647 214 T3

origen biológico en forma de fibras continuas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19 para realizar los perfiles de pultrusión, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:

A- tirada del refuerzo de origen biológico e impregnación en continuo de la(s) poliamida(s) fundida(s) o en un lecho fluidificado de polvo de poliamida(s).

5 B- paso a través de un conformador caliente llevado entre 180 °C y 240 °C que da la forma de la sección del perfil.

26. Utilización de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, para la fabricación de objetos, en particular de un objeto reciclable.

10 27. Objeto obtenido a partir de una composición de acuerdo con la una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, especialmente por inyección, extrusión, formado, calandrado, enrollamiento de filamentos o pultrusión de dicha composición.

28. Utilización del objeto de acuerdo con la reivindicación 27 en el dominio del automóvil, de la construcción, en el dominio eléctrico o electrónico, o en el deporte.