

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 001**

51 Int. Cl.:

C08J 5/10 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014** **E 14156190 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 2910597**

54 Título: **Composiciones termoplásticas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BENIGHAUS, TOBIAS;
JOACHIMI, DETLEV y
MARGRAF, GÜNTER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 714 001 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 termoplásticas

- 5 La presente invención se refiere a composiciones a base de poliamidas reforzadas con fibras largas, a un procedimiento para la preparación de estas composiciones, así como productos obtenibles a partir de refuerzos de fibra larga que se han impregnado con una masa fundida termoplástica a base de PA6, conteniendo la masa fundida termoplástica al menos un estabilizador térmico en combinación con al menos una cera de amida.
- 10 El refuerzo de productos a base de masas de moldeo termoplásticas se conoce desde hace muchos años por el estado de la técnica. Habitualmente, durante la preparación de composiciones termoplásticas, se añaden fibras de vidrio cortadas a la masa fundida termoplástica para mejorar las propiedades mecánicas de los productos que van a producirse a partir de ellos. La utilización de fibras de vidrio cortadas en masas de moldeo de poliamida da como resultado entonces rigidez y resistencia considerablemente aumentadas de los productos en comparación con productos sin fibras de vidrio cortadas. Habitualmente, se utilizan fibras de vidrio cortadas con longitudes en el intervalo de 2 a 8 mm. No obstante, por el cizallamiento que se produce durante el proceso de mezclado, las fibras de vidrio cortadas se rompen en unidades considerablemente más pequeñas. Como consecuencia de esto, el valor medio de la distribución de longitud de fibra de las fibras de vidrio cortadas tras un mezclado de los componentes se encuentra generalmente en el intervalo de 100 a 500 μm [Technische Thermoplaste 4. Polyamide, Hrsg.: G. W. Becker y D. Braun, editorial Carl Hanser, 1998, p. 102-107].
- 15 20
- A causa de este acortamiento de las longitudes medias de fibra en un proceso de mezclado, las composiciones a partir de poliamida y fibras de vidrio cortadas no pueden cumplir parcialmente los requisitos de mayores resistencias y rigideces de productos que van a producirse a partir de ellas.
- 25
- Por el contrario, por refuerzos de fibra larga pueden obtenerse propiedades mecánicas considerablemente mejores en los productos que van a producirse a partir de ellos. Por eso, se han desarrollado distintos procedimientos para impregnar refuerzos de fibra larga, por ejemplo, con una matriz de poliamida termoplástica y para dar forma a un artículo. En muchos de estos procesos, se elabora en una etapa intermedia un producto semielaborado que se moldea, a continuación, en una o varias etapas de procesamiento adicionales, para formar un producto final. [K. Brast, tesis doctoral «Verarbeitung von Langfaser-verstärkten Thermoplasten im direkten Plastifizier-/Pressverfahren», Universidad Técnica de Aquisgrán, 2001]
- 30
- Así, el documento US 7977449 B2 describe un granulado a base de una matriz de poliamida con estructura molecular muy ramificada y con fibras largas orientadas en paralelo respecto a la longitud de los gránulos individuales, y un procedimiento en el que las fibras largas y una matriz de poliamida se ponen en contacto con la estructura molecular muy ramificada.
- 35
- El documento US 8476355 B2 describe un procedimiento en el que fibras de vidrio con una longitud de 5 a 20 mm se impregnan primero con una resina termoplástica de baja viscosidad y la mezcla se agrega a continuación a una resina termoplástica con mayor viscosidad.
- 40
- Además, el documento WO 2011/134930 A1 describe masas de moldeo de poliamida termoplásticas que, además de una sustancia de refuerzo en forma de fibra con una longitud de fibra de 3 a 24 mm, también contienen aún poliolefina no polar a base de etileno o propileno así como, opcionalmente, aún óxido nanoparticular o hidrato de óxido.
- 45
- Sin embargo, en el estado de la técnica citado no se aborda el problema de que, en el procedimiento descrito ahí, en el cual se impregnan refuerzos de fibra larga con una masa fundida de poliamida, la masa fundida de poliamida tiende a emisiones.
- 50
- En el documento US-A 5204396, tales emisiones de masas de moldeo de poliamida reforzadas con fibras largas en procesos de este tipo en forma de humo se reducen por la utilización de agentes auxiliares de procesamiento, preferentemente sales metálicas de ácidos grasos con 22 a 32 átomos de carbono, en particular por la utilización desales de litio, de zinc, de calcio o de aluminio del ácido behénico, ácido triacontanoico, ácido dotriacontanoico o ácido erúxico. Sin embargo, a pesar del uso de los agentes auxiliares de procesamiento conocidos por el documento US-A 5204396, las masas de moldeo de poliamida reforzadas con fibras largas todavía tienden a emisiones significativas.
- 55
- Por eso, el **objetivo de la presente invención** consistió en proporcionar composiciones a base de un refuerzo de fibra larga a partir del cual pueden prepararse productos sin que se produjeran emisiones o que estas emisiones se redujeran al menos considerablemente con respecto a los procedimientos anteriores.
- 60
- Sorprendentemente, se ha descubierto** que las emisiones durante el procesamiento de una masa fundida de poliamida con fibras largas pueden disminuirse claramente por la adición de al menos un estabilizador térmico y por el uso de al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster como agente auxiliar de desmoldeo.
- 65

Por este motivo, **la solución para el objetivo** y, con ello, el objeto de la presente invención son composiciones que contienen como eductos

- 5 a) PA6
b) al menos un estabilizador térmico y
c) al menos una cera de amida, así como
d) un refuerzo de fibra larga, que consta de al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el
10 intervalo de 5 a 25 μm , de las cuales al menos el 80 % de las fibras presenta una longitud de al menos 5 mm, y el refuerzo de fibra larga contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo,

utilizándose como estabilizador térmico al menos un haluro de cobre del grupo de cloruro de cobre, bromuro de cobre y yoduro de cobre en combinación con al menos un haluro de sodio o de potasio del grupo de cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio y yoduro de potasio.

15 Para aclarar, hay que señalar que todas las definiciones y parámetros enumerados a continuación generales o mencionados en intervalos preferentes están comprendidos por el marco de la invención en cualquier combinación.

Preferentemente, la presente invención se refiere a **composiciones** que contienen como eductos

- 20 a) del 15 al 89,79 % en peso de PA6
b) del 0,01 al 2 % en peso de al menos un estabilizador térmico y
c) del 0,05 al 3 % en peso de al menos una cera de amida, así como
25 d) del 10,1 al 80 % en peso de refuerzo de fibra larga, que consta de al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , de las cuales al menos el 80 % de las fibras presenta una longitud de al menos 5 mm y el refuerzo de fibra larga contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo,

30 utilizándose como estabilizador térmico al menos un haluro de cobre del grupo de cloruro de cobre, bromuro de cobre y yoduro de cobre en combinación con al menos un haluro de sodio o de potasio del grupo de cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio y yoduro de potasio, y dando como resultado la suma de todos los porcentajes en peso de los componentes a) hasta d) siempre 100, y
35 conteniendo el refuerzo de fibra larga hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.

La preparación de las composiciones de acuerdo con la invención se realiza por mezcla de los componentes a) hasta d) que van a utilizarse como eductos en al menos una herramienta de mezclado. En este sentido, se obtienen masas de moldeo como productos intermedios. Las masas de moldeo pueden constar o bien exclusivamente de los
40 componentes a) hasta d) o por el contrario contener, adicionalmente a los componentes a) hasta d), aún otros componentes. En este caso, los componentes a) hasta d), en el marco de los intervalos de cantidades indicados, pueden variarse de manera que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100.

En el contexto de la presente invención, «en una herramienta de mezclado» significa preferentemente en al menos una herramienta de mezclado, más preferentemente en una herramienta de mezclado, de manera incluso más preferente en una extrusora con husillo de extrusora. «En una herramienta de prensado» significa preferentemente en al menos una herramienta de prensado, más preferentemente en una herramienta de prensado, de manera incluso más preferente en una prensa de doble cinta. Una salida de herramienta significa preferentemente al menos una salida de herramienta, más preferentemente una salida de herramienta, de manera incluso más preferente una salida de extrusora, en particular una tobera, en particular de manera incluso más preferente una tobera de ranura ancha.

En una forma de realización, en el caso de las composiciones de acuerdo con la invención, se trata de **granulados**. Estos tienen preferentemente una longitud de al menos 5 mm.

55 En otra forma de realización, las composiciones de acuerdo con la invención son **productos intermedios** que van a producirse a partir de los **granulados** por extrusión o moldeo por inyección o **productos semielaborados reforzados con fibras continuas** que van a producirse por procesos de prensado, así como **productos, piezas moldeadas o componentes** que van a producirse a su vez a partir de estos productos intermedios y productos semielaborados reforzados con fibras continuas.
60

En el sentido de la presente invención, los **productos semielaborados reforzados con fibras continuas** también se denominan estado de la técnica materiales compuestos en forma de placa o reforzados con fibras, cuerpos de moldeo laminados o laminados, estructura compuesta de fibras, producto semielaborado compuesto reforzado con fibras, producto semielaborado textil, termoplástico reforzado con fibras, material compuesto (estructura), chapa orgánica, etc.
65

En el caso de los productos de acuerdo con la invención, se trata de **productos semielaborados reforzados con fibras continuas** o de productos, componentes o piezas moldeadas que van a producirse a partir de ellos, así, el refuerzo de fibra larga y las fibras largas usadas en este presentan una longitud de hasta varios metros. Una limitación de la longitud de fibra larga en el refuerzo de fibra larga o en productos de acuerdo con la invención en forma de productos semielaborados, así como los **productos** que van a producirse a partir de estos productos semielaborados, resulta en todo caso de la manejabilidad, el transporte, etc. de estos productos semielaborados y productos.

Las composiciones de acuerdo con la invención en forma de **granulados** se caracterizan en forma preferente por que las fibras largas, adicionalmente a la condición de que estas tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm y el 80 % tiene una longitud mínima de al menos 5 mm, presentan una orientación paralela respecto a la longitud de los gránulos individuales.

De manera especialmente preferente, los granulados poseen una forma cilíndrica o una forma de cubo. Resulta especialmente preferente una forma cilíndrica.

Preferentemente, la longitud de las fibras largas en los **granulados** de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de 5 mm a 20 mm. Por procesos de procesamiento posteriores, en particular procesos de mezclado, en una herramienta de mezclado, en una extrusión o en moldeo por inyección, puede suceder, condicionado por el procesamiento, un acortamiento a longitudes en el intervalo de 100 a 150 μm .

Puesto que la mayoría de los procesadores necesitan plástico en forma de granulado, el granulado desempeña un papel cada vez más importante. En principio, se diferencia entre separación en caliente y en frío. Según el procesamiento, resultan de ello distintas formas de grano. En el caso de la separación en caliente, el granulado se obtiene en perlas o forma de grano lenticular; en el caso de la separación en frío, el granulado se obtiene en formas cilíndricas o formas cúbicas. Las composiciones de acuerdo con la invención en forma de granulado se obtienen preferentemente por separación en frío. Para ello, la hebra de salida de la masa de moldeo obtenida por mezclado de los componentes a) hasta d) en la herramienta de mezclado se extrae de una herramienta de mezclado, preferentemente la hebra de extrusión de una extrusora, directamente tras la salida de herramienta de mezclado, preferentemente al menos de una tobera de salida de una extrusora, a través de un baño de agua y a continuación, en estado sólido, se corta por un granulador, preferentemente por un cilindro portacuchillas rotatorio, a la longitud deseada para el granulado que va a prepararse.

La presente invención también se refiere a un **procedimiento para impedir o para reducir emisiones** durante el procesamiento de masas de moldeo reforzadas con fibras largas a base de PA6 o PA66 o copoliamidas a base de PA6 o PA66, al mezclarse al menos un estabilizador térmico y al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster, y constando el/los refuerzo(s) de fibra larga de al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , de las cuales al menos el 80 % de las fibras presenta una longitud de al menos 5 mm, y el refuerzo de fibra larga contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.

Preferentemente, la evitación o la reducción de emisiones se realiza a partir de masas de moldeo a base de PA6 que están presentes en la masa fundida. Preferentemente, estas masas fundidas se producen en procesos de procesamiento de las masas de moldeo a base de PA6, preferentemente en procesos de extrusión, en moldeo por inyección o en un proceso de prensado en una herramienta de prensado, preferentemente en prensas de doble cinta. En el caso de las emisiones que van a impedirse o a reducirse, se trata preferentemente de productos de descomposición que se producen en forma de humo de la o las poliamida(s) utilizada(s).

Aparte de eso, es objetivo de la presente invención un **procedimiento** para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención, caracterizado por que, como eductos

a) poliamida 6 (PA6)

b) al menos un estabilizador térmico y

c) al menos una cera de amida

(la) se mezclan y se funden a temperaturas en el intervalo del 220 a 400 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente en el intervalo del 240 a 380 $^{\circ}\text{C}$, más preferentemente en el intervalo de 250 a 350 $^{\circ}\text{C}$, y a presiones en el intervalo de 2 a 50 bares, preferentemente en el intervalo de 5 a 40 bares, más preferentemente en el intervalo de 10 a 35 bares, en una herramienta de mezclado (1),

(lb) después se añade a esto y se mezcla el componente d) en forma de fibras a la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) en la herramienta de mezclado (1), y finalmente

(lc) la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) se descarga de la herramienta de mezclado (1) y, dado el caso, se somete a etapas de procesamiento adicionales,

o después de la etapa de procedimiento (Ia)

5 (IIb) la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) se traslada de la herramienta de mezclado (1) a una herramienta de mezclado (2) y el componente d) en forma de fibras o hilos se suministra a la masa fundida en la herramienta de mezclado (2) y se impregna con esta masa fundida, y
 (IIc) después la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) en la herramienta de mezclado (2) se descarga a través de una salida de herramienta de mezclado y, dado el caso, se somete a etapas de procesamiento adicionales,

10 o después de la etapa de procedimiento (Ia)

15 (IIIb) el componente d) en forma de fibras o hilos se dosifica a la misma herramienta de mezclado (1) de la etapa de procedimiento (Ia), y
 (IIIc) después la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) se descarga a través de una salida de herramienta de mezclado y, dado el caso, se somete a etapas de procesamiento adicionales, o después de la etapa de procedimiento (Ia)
 (IVb) la masa fundida de la herramienta de mezclado (1) se pone en contacto a través de una salida de herramienta de mezclado con al menos dos estratos del componente d) presente en forma bidimensional, y
 20 (IVc) esta mezcla de los componentes a) hasta d) se traslada a una herramienta de prensado y se comprime entre sí para formar un artículo,

25 siendo el componente d) un refuerzo de fibra larga, que contiene al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, de las cuales al menos el 80 % presenta una longitud de al menos 5 mm.

Por las variantes (IVb) y (IVc) se obtienen productos que poseen preferentemente la forma de productos semielaborados bidimensionales y se denominan **productos semielaborados reforzados con fibras continuas**.

30 En el contexto de la presente invención, el producto del procedimiento de acuerdo con la invención también se denomina «impregnado». En el sentido de esta invención, por «impregnado» se entiende la etapa en la que el componente d) se pone en contacto y se mezcla con la masa fundida que contiene los componentes a) hasta d).

De acuerdo con la invención, la presente invención comprende las variantes de procedimiento:

- 35 i) (Ia), (Ib) y (Ic)
 ii) (Ia), (IIb) y (IIc)
 iii) (Ia), (IIIb) y (IIIc), así como
 iv) (Ia), (IVb) y (IVc).

40 En una forma de realización, el impregnado se porciona en otra etapa de procedimiento (V), que sigue a las etapas de procedimiento (Ic), (IIc) o (IIIc).

45 En una forma de realización, el impregnado porcionado se traslada a una herramienta de prensado de conformación en otra etapa de procedimiento (VI), que sigue a la etapa de procedimiento (V), y ahí se convierte en la forma de un artículo, producto semielaborado o componente.

50 Las composiciones de acuerdo con el estado de la técnica, especialmente en las etapas de procedimiento de descarga, porcionado o durante el traslado al procesamiento adicional de un impregnado, tienden a altas emisiones. Sorprendentemente, en el caso de composiciones reforzadas con fibras largas a base de PA6 o PA66 o composiciones a base de copoliamidas de PA6 o PA66, estas emisiones se reducen claramente por el uso de la combinación de acuerdo con la invención de al menos un estabilizador térmico y al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster.

55 En la variante de procedimiento con las **etapas (Ia), (IIb) y (IIc)**, una composición que contiene los componentes a) hasta c) se dosifica primero, en la etapa de procedimiento (Ia), en al menos una herramienta de mezclado (1), ahí se funde y se mezcla. A continuación, la masa fundida se traslada a al menos una herramienta de mezclado (2) y, en la etapa de procedimiento (IIb), el componente d) se suministra a la masa fundida y se mezcla con la masa fundida, utilizándose en este caso fibras o hilos como componente d). A través del número de hilos, puede ajustarse el contenido de fibra de la composición resultante. Tras la impregnación del componente d) en la herramienta de
 60 mezclado (2), el impregnado se descarga a través de una salida de herramienta de mezclado, preferentemente una salida de extrusora, más preferentemente una tobera, de manera incluso más preferente una tobera de ranura ancha. Esta variante de procedimiento está caracterizada por que las etapas de procedimiento (Ia), (IIb) se llevan a cabo en dos herramientas de mezclado distintas.

65 En la variante de procedimiento con las **etapas (Ia), (IIIb) y (IIIc)**, una composición que contiene los componentes a) hasta c) se dosifica primero, en la etapa de procedimiento (Ia), en al menos una herramienta de mezclado (1), se

funde y se mezcla y, en la etapa de procedimiento (IIb), el componente d) se dosifica en la misma herramienta de mezclado (1), utilizándose fibras o hilos como componente d). Tras la impregnación del componente d), el impregnado se descarga a través de al menos una salida de herramienta de mezclado, preferentemente una salida de extrusora, más preferentemente una tobera, de manera incluso más preferente una tobera de ranura ancha. En esta variante de procedimiento, las etapas de procedimiento (Ia) y (IIIb) se llevan a cabo en la misma herramienta de mezclado (1).

En una forma de realización preferente, en todas las variantes de procedimiento se utiliza una composición que contiene los componentes a) hasta c) como premezcla.

En una forma de realización preferente, el componente d) se precalienta antes de la dosificación en todas las variantes de procedimiento.

En una forma de realización preferente, en todas las variantes de procedimiento, en particular en la variante de procedimiento que está caracterizada por las **etapas (Ia), (IVb) y (IVc)**, el componente d) se utiliza en forma bidimensional y se impregna con una masa fundida que contiene los componentes a) hasta c).

Como componente d) en forma bidimensional se utilizan preferentemente mallas textiles, tejidos, trenzados, géneros de punto, géneros bordados o materiales no tejidos, más preferentemente tejidos, mallas textiles o materiales no tejidos, de manera incluso más preferente materiales no tejidos, tejidos o mallas textiles a partir de fibras de vidrio o fibras de carbono, de manera especialmente preferente materiales no tejidos, tejidos o mallas textiles de fibras de vidrio E.

En la variante de procedimiento con las **etapas (Ia), (IVb) y (IVc)**, una composición que contiene los componentes a) hasta c) se dosifica, en la etapa de procedimiento (Ia), en al menos una herramienta de mezclado (1), se funde, se mezcla y, en la etapa de procedimiento (IVb), a través de una salida de herramienta de mezclado, preferentemente una salida de extrusora, más preferentemente una tobera, de manera incluso más preferente una tobera de ranura ancha, se pone en contacto fuera de la herramienta de mezclado (1) con al menos dos estratos del componente d) presente en forma bidimensional, En la etapa de procedimiento (IVc) a continuación de esto, esta mezcla se traslada a al menos una herramienta de prensado, preferentemente a al menos una prensa de doble cinta, donde se termina la impregnación del componente d) y al impregnado se le da la forma de un artículo, preferentemente la forma de un producto semielaborado bidimensional.

Preferentemente, el procedimiento con las **etapas de procedimiento (Ia), (IVb) y (IVc)** también se utiliza para la producción de productos semielaborados o productos con dos o más estratos del componente d) al descargarse un número definido n de productos extruidos que contienen los componentes a) hasta c) y depositarse entre $n+1$ estratos del componente d).

En todas las formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, como herramientas de mezclado se utilizan preferentemente extrusoras. Sin embargo, el experto es libre de decidir utilizar herramientas de mezclado alternativas en las respectivas etapas de procedimiento que sean adecuadas para obtener un resultado de mezcla óptimo en cuanto a una mezcla de los componentes a) hasta c) o a) hasta d) en las composiciones de acuerdo con la invención. En el sentido de la presente invención, una extrusora es una herramienta de mezclado preferente.

Preferentemente, extrusoras que van a utilizarse como herramientas de mezclado (1) y (2) son extrusoras de un solo husillo o extrusoras de doble husillo así como los subgrupos respectivos, de forma incluso más preferente extrusoras de un solo husillo convencionales, extrusoras de un solo husillo de acción de transporte, extrusoras de doble husillo contrarrotatorias o extrusoras de doble husillo corrotatorias. Las extrusoras (1) y (2) que van a utilizarse como herramientas de mezclado se conocen por el experto por Technische Thermoplaste 4. Polyamide, Hrsg.: G. W. Becker y D. Braun, editorial Carl Hanser, 1998, p. 311-314 así como K. Brast, tesis doctoral «Verarbeitung von Langfaser-verstärkten Thermoplasten im direkten Plastifizier-/Pressverfahren», Universidad Técnica de Aquisgrán, 2001, p. 30 - 33.

La herramienta de mezclado (2) que va a utilizarse en la variante de procedimiento con las **etapas (Ia), (IIb) y (IIc)** se acciona preferentemente a temperaturas en el intervalo de 250 a 350 °C y a presiones en el intervalo de 10 a 35 bares.

En la variante de procedimiento con las **etapas (Ia), (IVb) y (IVc)**, en la etapa de procedimiento (IVc) se utiliza una herramienta de prensado, preferentemente al menos una prensa de doble cinta. La herramienta de prensado, preferentemente la(s) prensa(s) de doble cinta, se accionan preferentemente a temperaturas en el intervalo de 250 a 350 °C y a presiones en el intervalo de 10 a 35 bares.

Las prensas de doble cinta que se utilizan de acuerdo con la invención son obtenibles, por ejemplo, en la empresa Hymmen Industrieanlagen GmbH, Bielefeld, Alemania.

65 **Componente a)**

La poliamida que va a utilizarse como componente a) es PA6.

5 La caracterización de las poliamidas usada en el contexto de la presente solicitud corresponde a la norma internacional, indicando la(s) primera(s) cifra(s) el número de átomos de C de la diamina de partida y la(s) última(s) cifra(s) el número de átomos de C del ácido dicarboxílico. Si se indica solamente un número, tal como en el caso de PA6, entonces esto significa que se ha partido de un ácido α,ω -aminocarboxílico o de la lactama derivada del mismo, en el caso de PA6, así, de la ϵ -caprolactama; por lo demás se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, página 272 y siguientes, editorial VDI, 1976.

10 Preferentemente, la poliamida que va a utilizarse como componente a) posee un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307 en el intervalo de 80 a 180 ml/g. más preferentemente en el intervalo del 90 a 160 ml/g.

15 Más preferentemente, como componente a) se utiliza PA6, de manera incluso más preferente una PA6 con un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307 entre 95 y 120 ml/g.

20 Las poliamidas que van a utilizarse en las composiciones de acuerdo con la invención pueden prepararse según distintos procedimientos y sintetizarse a partir de diferentes elementos constituyentes. Para la preparación de poliamidas se conoce una pluralidad de modos de proceder, utilizándose, según el producto final deseado, diferentes elementos constructivos monoméricos así como distintos reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular pretendido, o incluso monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores previstos más tarde.

25 Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación de las poliamidas que van a utilizarse de acuerdo con la invención transcurren generalmente a través de la policondensación en la masa fundida. En el contexto de la presente invención se entiende también la polimerización hidrolítica de lactamas como policondensación.

30 La poliamida PA6 que va a utilizarse como componente a) es preferentemente una poliamida semicristalina con un punto de fusión de al menos 180 °C. Las poliamidas semicristalinas poseen, de acuerdo con el documento DE 10 2011 084 519 A1, una entalpía de fusión en el intervalo de 4 a 25 J/g, medida con el método DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el segundo calentamiento e integración del punto de fusión. A diferencia de esto, las poliamidas amorfas poseen una entalpía de fusión inferior a 4 J/g, medida con el método DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el segundo calentamiento e integración del punto de fusión.

35 **Componente b)**

Como componente b) se utiliza al menos un haluro de cobre del grupo de cloruro de cobre, bromuro de cobre y yoduro de cobre en combinación con al menos un haluro de sodio o de potasio del grupo de cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio y yoduro de potasio.

Componente c)

45 Las ceras de amida que van a utilizarse como componente c) son preferentemente compuestos que pueden producirse mediante una reacción de condensación de ácidos carboxílicos de cadena larga con aminas mono- o polifuncionales.

50 De acuerdo con la invención, para la síntesis de las ceras de amida se utilizan preferentemente ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga ramificados o lineales con más de 11 átomos de carbono. De manera especialmente preferente, la longitud de cadena de los ácidos carboxílicos alifáticos se encuentra en el intervalo de 12 a 36 átomos de carbono. Resultan incluso más preferentes ácidos carboxílicos alifáticos cuya longitud de cadena se encuentra en el intervalo de 14 a 22 átomos de carbono. Resultan especialmente preferentes ácidos carboxílicos alifáticos saturados lineales con una longitud de cadena en el intervalo de 14 a 22 átomos de carbono. En particular, resulta especialmente preferente la utilización de al menos un ácido carboxílico del grupo de ácido laúrico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido petroselinico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido icosenoico, ácido cetoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido calendúlico, ácido eleoesteárico, ácido punícico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico, así como sus mezclas industriales. En particular, resulta incluso más preferente la utilización de al menos un ácido carboxílico del grupo de ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquídico y ácido behénico, se prefiere en particular ácido esteárico.

65 Los ácidos carboxílicos alifáticos para la síntesis de las ceras de amida que van a utilizarse como componente c) pueden utilizarse solos o en mezcla. Preferentemente, se utilizan ácidos carboxílicos alifáticos industriales, que están presentes normalmente como mezcla de ácidos carboxílicos con distinta longitud de cadena, dominando una

longitud de cadena. Más preferentemente, se utiliza ácido esteárico industrial, que contiene principalmente ácido esteárico así como, en pequeñas cantidades, ácido palmítico y otros ácidos carboxílicos.

Como aminas mono- o polifuncionales se utilizan alquilaminas con uno o varios grupos amino, pudiendo ser los grupos amino de naturaleza primaria o secundaria y pudiendo ser el componente alquilo saturado o insaturado y pudiendo contener sustituyentes adicionales. Preferentemente, se emplean alquilaminas con grupos amino primarios terminales. Resultan especialmente preferentes alquilaminas saturadas lineales con dos grupos amino primarios terminales. De manera incluso más preferente, para la síntesis de las ceras de amida que van a utilizarse de acuerdo con la invención se utiliza etilendiamina.

En particular, de manera especialmente preferente se utiliza etilen-bis-estearamida como cera de amida del componente c). En particular, de manera incluso más preferente se utiliza etilen-bis-estearamida, preparada a partir de ácido esteárico industrial, que es una mezcla del ácido esteárico puro con ácidos carboxílicos adicionales, principalmente ácido palmítico.

Componente d)

En el sentido de la presente invención, un refuerzo de fibra larga como componente d) se caracteriza por que consta de al menos el 90 % en peso de fibras, de las cuales al menos el 80 % presenta una longitud de al menos 5 mm, preferentemente de al menos 20 mm. Las fibras individuales del refuerzo de fibra larga tienen como valor medio un diámetro de 5 a 25 μm , preferentemente de 5 a 20 μm , más preferentemente de 8 a 18 μm . El límite superior de la longitud de fibra en el refuerzo de fibra larga, como se ha descrito arriba, se fija en el producto respectivo por el modo de procesamiento.

En principio, el experto conoce la utilización de refuerzos de fibra larga para producir productos de plástico reforzados con fibra, por ejemplo, por el documento DE 19756126 A1, cuyo contenido se abarca completamente por la presente solicitud. Además, el documento DE 10 2007 007 443 A1 revela un procedimiento para producir placas de plástico con un refuerzo de fibra larga, en el cual se emplea un material no tejido mixto. Los productos semielaborados de matriz de fibra termoplásticos se subdividen, de acuerdo con Schürmann, «Konstruieren mit Faser- Kunststoff-Verbunden», editorial Springer, Berlín Heidelberg 2005, 2007, páginas 156-157, en los siguientes grupos:

- sistemas reforzados con fibras largas:
- GTM: siglas en alemán para termoplásticos reforzados por estera de fibras de vidrio;
- LFT: siglas en alemán para termoplásticos reforzados con fibras largas
- sistemas reforzados con fibras continuas: productos preimpregnados termoplásticos

Preferentemente, como refuerzo de fibra larga se utiliza al menos una fibra larga del grupo de

- fibras de vidrio (Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg, «Saechtling Kunststoff Taschenbuch», editorial Carl Hanser, Múnich Viena 2004, páginas 644-647),
- fibras de vidrio metalizadas
- fibras de carbono (Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg, «Saechtling Kunststoff Taschenbuch», editorial Carl Hanser, Múnich Viena 2004, página 648),
- fibras naturales (Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg, «Saechtling Kunststoff Taschenbuch», editorial Carl Hanser, Múnich Viena 2004, páginas 650-652, 778-779),
- fibras de plástico, en particular fibras de plástico de alta temperatura (Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg, «Saechtling Kunststoff Taschenbuch», editorial Carl Hanser, Múnich Viena 2004, páginas 648-650), preferentemente fibras de aramida (Kunststoff-Handbuch, vol. 3/4, páginas 106-107, editorial Carl Hanser, Múnich Viena 1998),
- fibras de acero
- fibras minerales, en particular fibras de basalto.

De acuerdo con la invención, las fibras largas que van a utilizarse como componente d) pueden ser fibras continuas que, de acuerdo con la norma DIN 60000, representan una estructural lineal de longitud prácticamente ilimitada que se puede procesar de manera textil. Sin embargo, de acuerdo con „<http://de.wikipedia.org/wiki/langfaser>“ también se denominan fibras largas las fibras naturales que tienen una longitud de más de 100 mm. Representan el producto

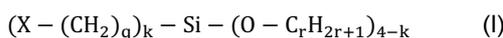
meta de la desintegración de las fibras tradicional y, en comparación con la producción de fibras cortas, en las cuales se aprovechan las fibras completas (línea total), son más costosas de obtener y de procesar. Se usan sobre todo en la producción textil. Solo son más largos que las fibras largas filamentos tales como, por ejemplo, seda o filamentos de fibra sintética, que solo se limitan por el volumen de bobina. En el caso de las fibras artificiales, se habla de filamentos, mientras que la única fibra continua textil que aparece en la naturaleza es seda. En el contexto de la presente invención, el término «fibra larga» también se aplica a las fibras anteriormente mencionadas que van a utilizarse de acuerdo con la invención. Si el impregnado no es ningún granulado, entonces las fibras largas del refuerzo de fibra larga d) presenta preferentemente una longitud en el intervalo de 100 mm a 2000 mm.

En una forma de realización preferente de la presente invención, las fibras largas que van a utilizarse como componente d) o las mallas textiles, tejidos, trenzados, géneros de punto, géneros bordados, cables de fibra, materiales no tejidos o fibras para hilar producidos a partir de ello están modificados superficialmente, más preferentemente con un agente adhesivo o sistema de agente adhesivo, de manera incluso más preferente con un agente adhesivo a base de silano. Sin embargo, el pretratamiento no es estrictamente necesario.

En particular, en el caso del uso de fibras de vidrio, adicionalmente a silanos también se usan preferentemente dispersiones poliméricas, emulsionantes, formadores de película (por ejemplo, resinas de poliepoxi, de poliéter, de poliolefina, de acetato de polivinilo, de poliacrilato o de poliuretano, o mezclas de las mismas), agentes de ramificación, agentes adhesivos adicionales, lubricantes, sustancias tamponantes del pH y/o agentes auxiliares de procesamiento de fibra de vidrio, en particular agentes humectantes y/o agentes antiestáticos. Los agentes adhesivos adicionales, lubricantes y otras sustancias auxiliares, procedimientos para preparar los encolantes, procedimientos para el encolado y procesamiento posterior de las fibras de vidrio se conocen y se describen, por ejemplo, en K.L. Löwenstein, «The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres», Elsevier Scientific Publishing Corp., Ámsterdam, Londres, Nueva York, 1983. Las fibras de vidrio pueden encolarse a través de cualquier método, preferentemente con ayuda de dispositivos adecuados, en particular con aplicadores de pulverización o de rodillos. A los filamentos de vidrio extraídos a alta velocidad de toberas para hilar pueden aplicarse encolantes inmediatamente tras su solidificación, es decir, aún antes del enrollamiento o corte. Pero también es posible encolar las fibras en un baño de inmersión a continuación del proceso de hilado.

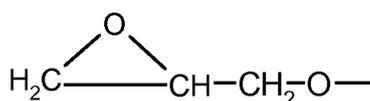
Las fibras de vidrio que van a utilizarse de manera especialmente preferente de acuerdo con la invención en el refuerzo de fibra larga d) presentan preferentemente o bien una superficie de corte transversal circular y un diámetro de filamento en el intervalo de 5 a 25 µm, preferentemente en el intervalo de 6 a 18 µm, más preferentemente en el intervalo de 9 a 15 µm, o bien tienen un diseño plano y superficie de corte transversal no circular con una anchura del eje de sección transversal principal en el intervalo de 6 a 40 µm y una anchura del eje de sección transversal secundario en el intervalo de 3 a 20 µm. Las fibras de vidrio se seleccionan preferentemente del grupo de las fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de vidrio S y/o fibras de vidrio R.

Agentes adhesivos incluso más preferentes a base de silano para el pretratamiento de las fibras largas que van a utilizarse en el componente d) son compuestos de silano de la fórmula general (I)



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X: NH₂-, HO-



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

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

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

Agentes adhesivos incluso más preferentes son silanos monoméricos organofuncionales, en particular 3-aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano, 3-aminopropiltris-metoxietoxisilano, 3-aminopropil-metil-dietoxisilano, N-metil-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-2-aminoetil-3-aminopropil-metil-dimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan Damo de la empresa Hüls AG), N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltriethoxisilano, N-β-(aminoetil)-γ-aminopropilmetildimetoxisilano, N-β-(aminoetil)-N-β-

(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano.

Agentes adherentes preferidos en particular son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano y aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes, que contienen un grupo glicidilo en la fórmula (I) como sustituyente X.

Para el acabado de las fibras de vidrio que van a utilizarse como fibras largas, los compuestos de silano se utilizan preferentemente en cantidades en el intervalo del 0,025 al 0,4 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,05 al 0,3 % en peso, con respecto a las fibras de vidrio para el recubrimiento superficial.

Preferentemente, se utilizan refuerzos de fibra larga en los cuales están agrupadas varias fibras largas para formar un hilo. Preferentemente, se utilizan hilos de fibras de vidrio E con 30 a 5000 tex y fibras de carbono con 1000 a 24 000 fibras por hilo, más preferentemente con 2000 a 4000 fibras por hilo.

Preferentemente, en el caso de (IIb) y (IIIb), se usan hilos con fibras largas torsionadas, retorcidas o sin torsión. Más preferentemente, se usan hilos con fibras largas sin torsión.

En el sentido de esta invención, los refuerzos de fibra larga preferentes están presentes en forma de estructura unidimensional, bidimensional o tridimensional.

En el sentido de esta invención, los refuerzos de fibra larga unidimensionales son las fibras largas y los hilos anteriormente descritos que se utilizan directamente en el procedimiento de acuerdo con la invención.

En el sentido de esta invención, refuerzos de fibra larga bidimensionales son materiales no tejidos, mallas textiles, tejidos, trenzados y géneros de punto que contienen las fibras largas y los hilos que van a utilizarse anteriormente de acuerdo con la invención. Refuerzos de fibra larga bidimensionales preferentes son materiales no tejidos, tejidos y mallas textiles.

En el sentido de esta invención, refuerzos de fibra larga tridimensionales son materiales no tejidos, mallas textiles, tejidos, trenzados y géneros de punto que contienen las fibras largas y los hilos anteriormente descritos y en los cuales al menos una parte de las fibras largas e hilos presenta una curvatura. Refuerzos de fibra larga tridimensionales preferentes son trenzados redondos, más preferentemente trenzados redondos biaxiales o triaxiales.

De acuerdo con la invención, las fibras largas o tejidos de fibra larga que van a utilizarse como componente d) pueden obtenerse como StarRov® en la empresa Johns Manville, en particular StarRov® LFT Plus PR 440 2400 871.

Los **aditivos** preferentes del refuerzo de fibra larga están seleccionados del grupo de aglutinantes, encolantes o fibras de conexión.

De acuerdo con la invención, el componente d) o las fibras largas utilizadas para la preparación del componente d) está(n) cubierta(s) preferentemente con un **encolante**. Más preferentemente, el contenido del encolante se encuentra en el intervalo del 0,1 al 1 % en peso del peso total del refuerzo de fibra larga o de las fibras largas que van a utilizarse.

Los **aglutinantes** adicionales, en particular en el caso de las fibras largas estén presentes en forma de mallas textiles, tejidos, trenzados, géneros de punto, géneros bordados, materiales no tejidos, cables de fibra o fibras para hilar («Maßgeschneiderte Verstärkungstextilien», Kunststoffe 06/2003, editorial Carl Hanser, páginas 46-49), se acumulan hasta como máximo el 10 % del peso del componente d). Preferentemente, como aglutinantes se utilizan resinas acrílicas, polímeros de butadieno-estireno, polímero de butadieno-acrilonitrilo, poliuretanos, poliésteres, poliamidas o resinas de viniléster, más preferentemente como dispersiones acuosas en el contexto de la preparación de refuerzos de fibra larga.

En el caso de que como refuerzo de fibra larga se utilicen mallas textiles, tejidos, trenzados, géneros de punto, géneros bordados o materiales no tejidos, se utilizan preferentemente fibras de conexión para mejorar la estabilidad de las fibras largas antes de la impregnación con el impregnado. De manera especialmente preferente, se utilizan **fibras de conexión** de vidrio o de un polímero termoplástico, en particular fibras de conexión de vidrio E, poliamida o poliéster. El experto conoce la utilización de fibras de conexión para aumentar la estabilidad de refuerzos de fibra larga, por ejemplo, por el documento WO90/12911 A1.

Componente e)

Las composiciones de acuerdo con la invención y las masas de moldeo obtenibles de ellas por la mezcla de los componentes pueden contener, en una forma de realización preferente, adicionalmente a los componentes a) hasta d), distintos aditivos como componente e).

- 5 En el sentido de la presente invención, los aditivos adicionales son preferentemente al menos un componente del grupo de estabilizadores de rayos gamma, de los estabilizadores de hidrólisis, de los agentes antiestáticos, de los emulsionantes, de los agentes de nucleación, de los plastificantes, de los agentes auxiliares de procesamiento, de los modificadores de resistencia al impacto, de los modificadores de elastómeros, de los lubricantes, de los agentes de desmoldeo, de los colorantes o de los pigmentos.
- 10 Los aditivos mencionados y aditivos adicionales adecuados como componente e) son estado de la técnica y el experto puede encontrarlos, por ejemplo, en *Plastics Additives Handbook*, 5.ª edición, editorial Hanser, Múnich, 2001, páginas 80-84, 546-547, 688, 872-874, 938, 966.
- 15 Los aditivos que van a utilizarse como componente e) pueden emplearse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre. En el contexto de la etapa de procedimiento (1a), se añaden por dosificación preferentemente aditivos adicionales e) a los componentes a), b) y c).
- 20 En el caso de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención, que se originan como producto intermedio tras la etapa de procedimiento (1a), la suma de todos los porcentajes en peso siempre es 100 al reducirse las cantidades de los componentes a), b), c) y d), preferentemente de los componentes a) y d), a la cantidad que se añade a los aditivos.
- 25 En el caso de los modificadores de resistencia al impacto o modificadores de elastómeros que van a utilizarse preferentemente como componente e) de acuerdo con la invención, se trata en general de copolímeros que están estructurados preferentemente a partir de al menos dos monómeros del grupo de 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.
- 30 De acuerdo con la invención, colorantes o pigmentos que van a utilizarse preferentemente como aditivo e) son pigmentos inorgánicos, de manera especialmente preferente dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, sulfuro de zinc o negro de humo, así como pigmentos orgánicos, de manera especialmente preferente ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes, más preferentemente nigrosina o antraquinonas, así como otros colorantes.
- 35 De acuerdo con la invención, agentes de nucleación que van a utilizarse preferentemente como aditivo e) son fenilfostinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio, dióxido de silicio o talco, de manera especialmente preferente talco.
- 40 Aparte de eso, también es objetivo de la presente invención el **uso de una mezcla** de al menos un estabilizador térmico y al menos una cera de éster y/o al menos una cera de amida para reducir las emisiones en procesos en los cuales se impregnan refuerzos de fibra larga con una masa fundida termoplástica que contiene PA6 o PA66 o una copoliámida de PA6 o PA66.
- 45 Resulta preferente el uso de una mezcla de al menos un estabilizador térmico y al menos una cera de éster y/o al menos una cera de amida para reducir las emisiones en procesos en los cuales los refuerzos de fibra larga constan de hasta el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , de las cuales al menos el 80 % de las fibras presenta una longitud de fibra de al menos 5 mm y que contiene hasta el 10 % en peso de aditivos adicionales, se impregnan con una masa fundida termoplástica, que contiene al menos el 30 % en peso de PA6 y/o PA66 y/o una copoliámida de PA6 o PA66, para formar un impregnado.
- 50 Procesos preferentes en los cuales se impregnan refuerzos de fibra larga con una masa fundida termoplástica son la descarga, el porcionado o el traslado de un impregnado a procesos de procesamiento adicionales.
- 55 De acuerdo con la invención, resulta preferente el uso de yoduro de cobre(I) en combinación con bromuro de potasio y/o yoduro de potasio como componente b) y N,N'-etilenbisestearamida [n.º CAS 110-30-5] como componente c).
- 60 De manera incluso más preferente, el objeto de la presente invención son composiciones que contienen como eductos
- a) PA6 o PA66 o una copoliámida de PA6 o PA66,
 - b) yoduro de cobre(I) en combinación con bromuro de potasio y/o yoduro de potasio,
 - c) N,N'-etilenbisestearamida, y
 - d) un refuerzo de fibra larga, que consta de al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , de las cuales al menos el 80 % presenta una longitud de fibra de al menos 5 mm y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.
- 65 De manera incluso más preferente, el objeto de la presente invención son composiciones que contienen como eductos

a) del 15 al 89,79 % en peso de PA6 o PA66 o una copoliamida de PA6 o PA66,

b) del 0,01 al 2 % en peso de yoduro de cobre(I) en combinación con bromuro de potasio y/o yoduro de potasio,

c) del 0,05 al 3 % en peso de N,N'-etilenbisestearamida,

d) del 10 al 80 % en peso de refuerzo de fibra larga, que consta de al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, de las cuales al menos el 80 % presenta una longitud de fibra de al menos 5 mm y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, y

e) del 0,1 al 30 % en peso de al menos un aditivo adicional, dando como resultado la suma de todos los porcentajes en peso siempre el 100 % en peso.

dando como resultado la suma de todos los porcentajes en peso siempre el 100 % en peso.

El procedimiento del moldeo por inyección, que sigue, por ejemplo, al procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente en las variantes (I), (II) y (III), se caracteriza por que la composición de acuerdo con la invención, preferentemente en forma de granulado, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa para función inyectada bajo presión en una cavidad atemperada. Después del enfriamiento (solidificación) de la masa se desmoldea la pieza de fundición inyectada. Véase: <http://de.wikipedia.org/wiki/Spritzgie%C3%9Fen>.

A este respecto, se entienden las etapas

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

Una máquina de fundición inyectada se compone de una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para la herramienta, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramientas móvil. (Articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulica).

Una unidad de inyección comprende el cilindro calentable eléctricamente, el accionamiento del husillo (motor, mecanismo de transmisión) y la hidráulica para desplazar el husillo y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, inyectar y presionar posteriormente (debido a contracción) el polvo o el granulado. El problema del reflujo de la masa fundida dentro del husillo (corriente de fuga) se resuelve mediante bloqueo de reflujo.

En el molde de inyección, la masa fundida que entra se separa entonces de la composición que va a utilizarse de acuerdo con la invención, se enfría y, por lo tanto, se fabrica el producto que va a fabricarse. Para ello son necesarias siempre dos mitades de herramienta. En la fundición inyectada se diferencian los siguientes complejos funcionales:

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

A diferencia del moldeo por inyección, en el caso de la extrusión (véase: [http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusion_\(Verfahrenstechnik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusion_(Verfahrenstechnik))) se inserta una hebra de plástico moldeada continua, que contiene una composición de acuerdo con la invención, en una extrusora, siendo la extrusora una máquina para producir piezas moldeadas termoplásticas. Se diferencian

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

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

10 En consecuencia, la presente invención también se refiere a productos, en particular a productos reforzados con fibras largas, obtenibles por extrusión o moldeo por inyección de composiciones, presentes en forma de granulado, que contienen como eductos

a) PA6 o PA66 o una copoliámidas de PA6 o PA66,

15 b) al menos un estabilizador térmico,

c) al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster, así como

20 d) un refuerzo de fibra larga, que consta de al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, de las cuales al menos el 80 % de las fibras presenta una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.

Ejemplos

25 Los componentes mencionados en la tabla 1 se mezclaron en una extrusora de doble husillo del tipo ZSK 26 de la empresa Coperion Werner & Pfeleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 280 °C, se descargaron como hebra en un baño de agua, se enfriaron hasta que pudieron granularse y se granularon. El granulado se secó a 70 °C en la estufa de secado de vacío hasta peso constante. De acuerdo con la invención, hasta que pudieron granularse significa que la hebra puede cortarse por la cuchilla del granulador sin sacar hilos.

30

Tabla 1: Composición de los ejemplos de acuerdo con la invención y evaluación de la emisión durante la extrusión con fibras de vidrio largas.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Poliamida 6 A	99,25	
Poliamida 6 B		99,25
N,N'-etilenbisestearamida	0,25	0,25
Yoduro de cobre(I)	0,06	0,06
Bromuro de cobre	0,16	0,16
Negro de humo	0,25	0,25
Talco	0,03	0,03
Evaluación de las emisiones durante la extrusión con fibras de vidrio largas [1 - 5]	1	1

35 Las composiciones de los ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la invención se fundieron en una extrusora de doble husillo y se calentaron a una temperatura de 280 °C. A continuación, se dosificaron fibras de vidrio largas a la masa fundida, ajustándose la dosificación de manera que el porcentaje de fibras de vidrio largas, incluyendo los aditivos en forma de aglutinantes, encolantes o se encontró en el 30 % en peso, con respecto a toda la composición incluyendo fibras de vidrio largas. La masa fundida termoplástica se descargó a través de una tobera de ranura ancha y las emisiones en la tobera se evaluaron visualmente con una nota en una escala de 1 a 5. A este respecto, un 1 solo representa emisiones observadas muy bajas en forma de productos de descomposición humeantes de la poliamida y un 5 representa emisiones muy fuertes y molestas. En los dos ejemplos de acuerdo con la invención solo se observaron emisiones muy bajas.

40

Materiales usados:

45

Poliamida 6 A, lineal con un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307 de 145 ml/g

50

Poliamida 6 B, lineal con un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307 de 107 ml/g

ES 2 714 001 T3

N,N'-etilenbisestearamida, por ejemplo, Acrawax® C de la empresa Lonza Cologne GmbH

Yoduro de cobre(I), $d_{99} < 70 \mu\text{m}$

5

Bromuro de cobre, $d_{99} < 70 \mu\text{m}$

Talco

- 10 Fibras de vidrio largas con un diámetro nominal de $16 \mu\text{m}$, un contenido de encolante de aproximadamente el 0,3 %, una densidad lineal de 2400 text y una longitud de aproximadamente 8300 m, por ejemplo, StarRov® LFT Plus PR 440 2400 871 de la empresa Johns Manville

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen como eductos

- 5 a) PA6,
 b) al menos un estabilizador térmico y
 c) al menos una cera de amida, así como
 d) un refuerzo de fibra larga, que consta de al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el
 10 intervalo de 5 a 25 μm , de las cuales al menos el 80 % de las fibras presentan una longitud de al menos 5 mm y
 que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo,

utilizándose como estabilizador térmico al menos un haluro de cobre del grupo de cloruro de cobre, bromuro de
 cobre y yoduro de cobre en combinación con al menos un haluro de sodio o de potasio del grupo de cloruro de
 sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio y yoduro de potasio.

15 2. Composiciones de acuerdo con reivindicación 1, que contienen como eductos

- a) del 15 al 89,79 % en peso de PA6,
 b) del 0,01 al 2 % en peso de al menos un estabilizador térmico,
 20 c) del 0,05 al 3 % en peso de al menos una cera de amida, así como
 d) del 10,1 al 80 % en peso de refuerzo de fibra larga, que consta de al menos el 90 % en peso de fibras con un
 diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , de las cuales al menos el 80 % presentan una longitud de al
 menos 5 mm, y el refuerzo de fibra larga contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo,

25 siendo la suma de todos los porcentajes en peso siempre 100, y utilizándose como estabilizador térmico al menos un
 haluro de cobre del grupo de cloruro de cobre, bromuro de cobre y yoduro de cobre en combinación con al menos un
 haluro de sodio o de potasio del grupo de cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio,
 bromuro de potasio y yoduro de potasio.

30 3. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** como cera de amida
 se utiliza al menos un compuesto que se produce mediante una reacción de condensación de ácidos carboxílicos de
 cadena larga con aminas mono- o polifuncionales.

35 4. Composiciones de acuerdo con reivindicación 3, **caracterizadas por que** como cera de amida se utiliza etilen-bis-
 estearamida.

5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** como estabilizador
 térmico se utiliza yoduro de cobre(I) con bromuro de cobre.

40 6. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** los aditivos están
 seleccionados del grupo de aglutinantes, encolantes y fibras de conexión.

45 7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** se trata de granulados
 con una longitud de al menos 5 mm, de productos intermedios, de productos semielaborados reforzados con fibras
 continuas, así como de productos, piezas moldeadas o componentes.

50 8. Composiciones de acuerdo con reivindicación 7, **caracterizadas por que**, en los productos semielaborados
 reforzados con fibras continuas, los productos, las piezas moldeadas o los componentes, las fibras largas presentan
 una longitud de hasta varios metros.

9. Composiciones de acuerdo con reivindicación 7, **caracterizadas por que**, en los granulados, las fibras largas
 presentan una orientación paralela respecto a la longitud de los gránulos individuales.

55 10. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas por que** el refuerzo de fibra
 larga contiene al menos una fibra larga del grupo de las fibras de vidrio, de las fibras de carbono, de las fibras
 naturales, de las fibras de plástico, de las fibras de acero y de las fibras minerales.

60 11. Procedimiento para preparar las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10,
caracterizado por que, como eductos, los componentes

- a) poliamida 6,
 b) al menos un estabilizador térmico,
 c) al menos una cera de amida

65 (la) se mezclan y se funden a temperaturas en el intervalo de 220 a 400 °C y a presiones en el intervalo de 2
 a 50 bares en una herramienta de mezclado (1),

(Ib) después se añade y se mezcla el componente d) en forma de fibras a la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) en la herramienta de mezclado (1), y finalmente
(Ic) la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) se descarga de la herramienta de mezclado (1) y, dado el caso, se somete a etapas de procesamiento adicionales,

5 o después de la etapa de procedimiento (Ia)

(IIb) la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) se traslada de la herramienta de mezclado (1) a una herramienta de mezclado (2) y el componente d) en forma de fibras o hilos se suministra a la masa fundida en la herramienta de mezclado (2) y se impregna con esta masa fundida, y
10 (IIc) después la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) en la herramienta de mezclado (2) se descarga a través de una salida de herramienta de mezclado y, dado el caso, se somete a etapas de procesamiento adicionales,

15 o después de la etapa de procedimiento (Ia)

(IIIb) el componente d) en forma de fibras o hilos se dosifica a la misma herramienta de mezclado (1) de la etapa de procedimiento (Ia), y
20 (IIIC) después la masa fundida que contiene los componentes a) hasta c) se descarga a través de una salida de herramienta de mezclado y, dado el caso, se somete a etapas de procesamiento adicionales,

o después de la etapa de procedimiento (Ia)

(IVb) la masa fundida de la herramienta de mezclado (1) se pone en contacto a través de una salida de herramienta de mezclado con al menos dos estratos del componente d) presente en forma bidimensional, y
25 (IVc) esta mezcla de los componentes a) hasta d) se traslada a una herramienta de prensado y se comprime entre sí para formar un artículo,

30 siendo el componente d) un refuerzo de fibra larga, que consta de al menos el 90 % en peso de fibras con un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , de las cuales al menos el 80 % presenta una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, y como estabilizador térmico se utiliza al menos un haluro de cobre del grupo de cloruro de cobre, bromuro de cobre y yoduro de cobre en combinación con al menos un haluro de sodio o de potasio del grupo de cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio y yoduro de potasio.

35 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que**, en el caso de (IVb), el componente d) se utiliza en forma de mallas textiles, tejidos, trenzados, géneros de punto, géneros bordados, materiales no tejidos, cables de fibra o fibras para hilar.