

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 100**

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

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2015 PCT/EP2015/053635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15124734**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2015 E 15706009 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3107955**

54 Título: **Composiciones termoplásticas**

30 Prioridad:

21.02.2014 EP 14156190

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

16.12.2019

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 2 735 100 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 un procedimiento para evitar o reducir emisiones durante el procesamiento de materiales de moldeo a base de PA6 o PA66 reforzada con fibra larga o que se basan en copoliamidas de PA6 o PA66.

Estado de la técnica

- 10 El refuerzo de productos industriales que están a base de materiales de moldeo termoplásticos se ha establecido en la técnica durante muchos años. Normalmente, para producir composiciones termoplásticas, fibras de vidrio cortadas se añaden a la masa fundida termoplástica con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los artículos que van fabricarse a partir de las mismas. El empleo de fibras de vidrio cortadas en materiales de moldeo de poliamida conduce entonces a rigideces y resistencias potenciadas de distinta forma para los artículos en comparación con artículos sin fibras de vidrio cortadas. Las fibras de vidrio cortadas empleadas normalmente son de 2 a 8 mm de longitud. Debido a la implicación del cizallamiento en cualquier operación de mezcla, sin embargo, las fibras de vidrio cortadas se rompen en unidades claramente más cortas. En consecuencia, la media de la distribución de la longitud de fibra de vidrio cortada después de cualquier mezcla de los componentes está normalmente localizada dentro del intervalo de 100 a 500 μm [Engineering Thermoplastics 4. Polyamides [en alemán], eds.: G.W. Becker y D. Braun, Carl Hanser Verlag, 1998, pp. 102-107].

- 25 Debido a este acortamiento de las longitudes de la fibra promedio en un proceso de mezcla, las composiciones que comprenden poliamida y fibras de vidrio cortadas no siempre cumplen las resistencias y rigideces más altas esperadas de los artículos que van a fabricarse a partir de ellas.

- 30 Los refuerzos de fibra larga, por el contrario, proporcionan propiedades mecánicas claramente mejores para los artículos que van a fabricarse a partir de ellos. Por tanto, se han desarrollado diferentes procedimientos de manera que los refuerzos de fibra larga puedan, por ejemplo, impregnarse con una matriz de poliamida termoplástica y así formarse en un producto industrial. Una etapa intermedia en muchos de estos procesos implica la fabricación de un artículo semi-acabado que posteriormente se moldea en un artículo acabado en una o más etapas de procesamiento adicionales [K. Brast, tesis [en alemán] "Processing of Long Fiber Reinforced Thermoplastics by Direct Plastification/Pressing", Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2001].

- 35 El documento US 7977449 B2 describe así un material en granulados a base de una matriz de poliamida que tiene una estructura molecular altamente ramificada y que tiene fibras largas alineadas en paralelo a la longitud de los granulados individuales y un procedimiento en el que las fibras largas y una matriz de poliamida que tiene una estructura molecular altamente ramificada se ponen en contacto.

- 40 El documento US 8476355 B2 describe un procedimiento en el que las fibras de vidrio de 5 a 20 mm de longitud se impregnan con una resina termoplástica de baja viscosidad y entonces la mezcla se añade a una resina termoplástica de mayor viscosidad.

- 45 El documento WO 2011/134930 A1 describe además materiales de moldeo de poliamida termoplásticos que comprenden un agente de refuerzo fibroso que tiene una longitud de fibra de 3 a 24 mm y que comprende además una poliolefina apolar a base de etileno o propileno y dado el caso también óxido en nanopartículas u óxido hidratado.

- 50 Sin embargo, el problema no tratado en el estado de la técnica citado es el de emisiones de la masa fundida de poliamida usado para impregnar los refuerzos de fibra larga en los procedimientos descritos en el presente documento.

- 55 El documento US-A 5204396 reduce tales emisiones de materiales de moldeo de poliamida reforzados con fibra larga en tales procesos en forma de humo por el empleo de adyuvantes de procesamiento, preferentemente sales metálicas de ácidos grasos que tienen 22 a 32 átomos de carbono, en particular por el empleo de sales de litio, cinc, calcio o aluminio del ácido behénico, ácido triacontanoico, ácido dotriacontanoico o ácido erúxico. Sin embargo, a pesar del uso de adyuvantes de procesamiento conocidos del documento US-A 5204396, las masas fundidas de poliamida reforzadas con fibra larga son todavía propensas a producir emisiones significativas.

- 60 El documento EP 2573138 A1 se refiere a materiales de moldeo de poliamida para la producción de fibra, película/hoja y artículos moldeados. Los ejemplos descritos en este documento se refieren, entre otras cosas, a moldear materiales que comprenden poliamida 6, hebras de fibra de vidrio continuas, N,N'-etilenbisestearamida como cera de amida y también un estabilizador del calor.

- 65 El documento US 2005/250885 A1 desvela composiciones a base de poliamidas reforzadas con fibra larga a base de PA6 y PA66, comprendiendo las composiciones de los ejemplos 27 a 30 además fibras largas de vidrio, una cera

de amida y un estabilizador del calor.

El documento US 2014/051795 A1 enseña además, entre otras cosas, composiciones a base de mezclas de PA6/PA66 reforzadas con fibra larga (Tabla 3), que comprenden además un estabilizador del calor y una cera de amida.

El documento DE 10 2008 052055 A1 describe una composición que comprende poliamida 6, fibras de vidrio (CS7928 de Lanxess Deutschland GmbH), cera de éster montana y también el empleo de bromuro de potasio y yoduro de cobre (I) como estabilizadores del calor.

El documento US 2009/069478 A1 se refiere a composiciones de poliamida que tienen emisiones reducidas en los procesos. Estas composiciones comprenden copoliamida PA6, cera de éster y también fibras de vidrio ECS03-615 de 3 mm de longitud de fibra y 9 µm de diámetro de fibra.

El documento EP2881438A1 se refiere finalmente a composiciones a base de al menos una poliamida que contiene a) una poliamida tal como PA6, PA66 o una copoliamida de PA6 o PA66, b) un polioliol y c) un copolimerizado así como d) 5-80 % en peso de al menos un material de relleno o de refuerzo.

El **objetivo de la presente invención** fue, por tanto, proporcionar un procedimiento para evitar o reducir emisiones durante el procesamiento de materiales de moldeo a base de PA6 o PA66 reforzada con fibra larga o que se basan en copoliamidas de PA6 o PA66.

Emisiones para los fines de la presente invención son sustancias orgánicas de extremadamente a moderadamente volátiles, preferentemente hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, ácidos orgánicos y también monómeros del ingrediente poliamidas y/o productos de descomposición de las mismas. Las emisiones que van a prevenirse o reducirse en la presente invención se refieren preferentemente a productos de descomposición productores de humo de la(s) poliamida(s) usada(s). En el contexto de la presente solicitud, el monómero de caprolactama se midió como una emisión de PA6. Los monómeros de PA66 que van a determinarse como emisiones en el contexto de la presente solicitud son tanto hexano-1,6-diamina como ácido adípico. El desprendimiento de humo se caracteriza en el contexto de la presente invención determinando la densidad óptica del humo según EN ISO 5659-2, para la que la composición va a probarse en forma de granulado se expone a una intensidad de irradiación tal calentando a 280 °C.

Sorprendentemente, se encontró que tales emisiones del procesamiento de una masa fundida de poliamida que comprende fibras largas se reducen claramente mezclando al menos un estabilizador térmico y usando al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster como auxiliar de desmoldeo.

La solución para el objetivo y, por tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento para evitar o para reducir emisiones durante el procesamiento de materiales de moldeo a base de PA6 o PA66 reforzada con fibra larga o que se basan en copoliamidas de PA6 o PA66, caracterizado por que se mezcla al menos un estabilizador térmico, y al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster, y el/los refuerzo/s de fibra larga se componen no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y el refuerzo de fibra larga contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, tratándose en el caso de las emisiones de hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, ácidos orgánicos así como monómeros de las poliamidas o de sus productos de descomposición que van a usarse como ingredientes y como estabilizador térmico se usa al menos un componente del grupo de compuestos de cobre, de los fenoles impedidos, de los fosfitos, de los fosfatos, de las hidroquinonas, de las aminas secundarias aromáticas, de las resorcinas sustituidas, de los salicilatos, de los benzotrioles o de las benzofenonas así como representantes de estos componentes o mezclas de los mismos que hayan sido sustituidos de manera distinta.

Para evitar dudas, el alcance de la invención engloba todas las definiciones y parámetros citados en el presente documento más adelante en términos generales o en intervalos preferidos en cualquier combinación.

La presente invención proporciona preferentemente el procedimiento descrito anteriormente, usándose en las masas de moldeo los ingredientes que deben usarse como sigue:

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

b) 0,01 al 2 % en peso de al menos un estabilizador térmico, y

c) 0,05 al 3 % en peso de al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster, y también

d) 10,1 al 80 % en peso de refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y el refuerzo de fibra larga contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo,

en las que la suma total de todos los porcentajes en peso de los componentes a) a d) es siempre 100 y el refuerzo de fibra larga contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.

5 Las composiciones para las masas de moldeo se obtienen mezclando los componentes a) a d), que van a emplearse como ingredientes, en al menos una herramienta de mezcla. Aquí se obtienen materiales de moldeo como productos intermedios. Los materiales de moldeo pueden tanto consistir exclusivamente en los componentes a) a d) como contener alternativamente componentes adicionales, además de los componentes a) a d). En este caso, los componentes a) a d) deben variar dentro del alcance de los intervalos cuantitativos citados de forma que la suma total de todos los porcentajes en peso siempre resulte 100.

10 En el contexto de la presente invención, “en una **herramienta de mezcla**” debe entenderse preferentemente que significa que en al menos una herramienta de mezcla, más preferentemente en una herramienta de mezcla, lo más preferentemente en una prensa extrusora con husillo de prensa extrusora. En una herramienta de prensa debe entenderse preferentemente que significa en al menos una herramienta de prensa, más preferentemente en una herramienta de prensa, lo más preferentemente en una prensa de banda doble. Una salida de herramienta debe preferentemente significar al menos una salida de herramienta, más preferentemente una salida de herramienta, todavía más preferentemente una salida de prensa extrusora, específicamente una boquilla, aún todavía más preferentemente una boquilla de ranura ancha.

20 En una realización, las composiciones comprenden **gránulos**. Éstos tienen preferentemente al menos 5 mm de longitud.

25 En otra realización, las composiciones son **productos intermedios** o **productos semiacabados reforzados con fibra continua** que van a producirse a partir de los **gránulos** por moldeo por extrusión o inyección o, respectivamente, por operaciones de compresión, y también **productos industriales, cuerpos moldeados o partes de componentes** que, a su vez, van a producirse a partir de estos productos intermedios y productos semiacabados reforzados con fibra continua.

30 Los productos **semiacabados reforzados con fibra continua** para los fines de la presente invención también se denominan en el estado de la técnica materiales compuestos en forma de hoja o reforzados con fibra, cuerpos laminados o laminados, estructura compuesta de fibra, producto compuesto de fibra semi-acabado, producto textil semi-acabado, termoplástico compuesto de fibra, material compuesto (estructura), lámina orgánica, etc.

35 Cuando los artículos son **productos semiacabados reforzados con fibra continua** o son artículos, partes de componentes o cuerpos moldeados que van a fabricarse a partir de ellas, el refuerzo de fibra larga y las fibras largas usadas en su interior tienen una longitud de hasta varios metros. Cualquier limitación de la longitud de la fibra larga en el refuerzo de fibra larga y/o en los artículos proporcionados por la presente invención en forma de productos semiacabados y también los **artículos** que van a fabricarse a partir de estos productos semiacabados está impuesta como máximo por la capacidad de manipulación, el transporte, etc., de estos artículos acabados y semi-acabados.

40 En composiciones que están en forma de **granulados**, las fibras largas no solo tienen el diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm y el 80 % una longitud mínima de al menos 5 mm, sino que preferentemente tienen adicionalmente un alineamiento paralelo con respecto a la longitud de los granulados individuales.

45 Los granulados más preferentemente tienen una forma cilíndrica o una forma de cubo. Una forma cilíndrica es especialmente preferible.

50 La longitud de las fibras largas en los **granulados** está preferentemente en el intervalo de 5 mm a 20 mm. Las posteriores operaciones de procesamiento, en particular los procesos de mezcla, en una herramienta de mezcla, en un proceso de extrusión o en moldeo por inyección, pueden producir, debido a la propia naturaleza de la operación de procesamiento, el acortamiento de las fibras largas a longitudes en el intervalo de 100 a 150 μm .

55 Como la mayoría de los procesadores requieren que se suministre plástico en forma de material en granulados, la peletización está siendo cada vez más importante. Se hace una distinción fundamental entre el corte en caliente y en frío. Las formas de granulado resultantes de las mismas se diferencian según el procesamiento. El corte en caliente produce material en granulados en forma lenticular o perlas, mientras que el corte en frío produce material en granulados en formas cilíndricas o formas de cubo. Las composiciones en forma de granulado se obtienen preferentemente por corte en frío. Para este fin, la hebra del material de moldeo que sale de una herramienta de mezcla después de obtenerse mezclando los componentes a) a d) en dicha herramienta de mezcla, preferentemente la hebra de extruido que sale de una prensa extrusora, se saca directamente después de la salida de la herramienta de mezcla, preferentemente después de al menos una boquilla de lleva fuera de una prensa extrusora, a través de un baño de agua y entonces, en el estado sólido, se corta por una peletizadora, preferentemente por un rotor, en la longitud deseada para el material en granulados que va a producirse.

65 Se da preferencia a prevenir o reducir las emisiones de materiales de moldeo fundidos a base de PA6 y/o PA66 o en copoliamidas de PA6 o PA66. Estas masas fundidas se producen preferentemente en operaciones de

procesamiento en los materiales de moldeo a base de PA6 o PA66 o en copoliamidas de PA6 o PA66, preferentemente en procesos de extrusión, en moldeo por inyección o en una operación de compresión en una herramienta de prensa, preferentemente en prensas de banda doble.

5 Un **procedimiento** de producción de las composiciones está caracterizado por que a modo de ingredientes

a) poliamida 6 (PA6) o poliamida 66 (PA66) o una copoliamida de PA6 o PA66,

10

b) al menos un estabilizador térmico, y

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

15

(Ia) se mezclan y se funden en una herramienta de mezcla (1) a temperaturas en el intervalo de 220 a 400 °C, preferentemente en el intervalo de 240 a 380 °C, más preferentemente en el intervalo de 250 a 350 °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,

20

(Ib) a partir de aquí el componente d) se mezcla en forma de fibras con la masa fundida que comprende dichos componentes a) a c) en dicha herramienta de mezcla (1), y finalmente

(Ic) la masa fundida que comprende dichos componentes a) a d) se extrae de dicha herramienta de mezcla (1) y dado el caso se somete a etapas de procesamiento adicionales, o después de la etapa de procedimiento (Ia)

25

(IIb) la masa fundida que comprende dichos componentes a) a c) se transfiere de dicha herramienta de mezcla (1) en una herramienta de mezcla (2) y dicho componente d) se añade en forma de fibras o hilos con la masa fundida en la herramienta de mezcla (2) y se impregna con dicha masa fundida, y

30

(IIc) a partir de aquí la masa fundida que comprende dichos componentes a) a d) en dicha herramienta de mezcla (2) se extrae mediante una salida de la unidad de mezcla y dado el caso se somete a etapas de procesamiento adicionales, o después de la etapa de procedimiento (Ia)

35

(IIIb) dicho componente d) se dosifica en forma de fibras o hilos dentro de la misma herramienta de mezcla (1) de la etapa de procedimiento (Ia), y

40

(IIIe) a partir de aquí la masa fundida que comprende dichos componentes a) a d) se extrae mediante una salida de la herramienta de mezcla y dado el caso se somete a etapas de procesamiento adicionales, o después de la etapa de procedimiento (Ia)

45

(IVb) la masa fundida fuera de dicha herramienta de mezcla (1) se pone en contacto mediante una salida de la herramienta de mezcla con al menos dos hebras del componente bidimensional d), y

(IVc) esta mezcla de los componentes a) a d) se transfiere dentro de una herramienta de prensa y se moldea por compresión para formar un producto industrial, en el que el componente d) es un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm.

50

Las versiones (IVb) y (IVc) proporcionan artículos que preferentemente tienen la forma de productos semiacabados bidimensionales y se denominan **productos semiacabados reforzados con fibra continua**.

55

El producto que puede obtenerse según este procedimiento también se denomina en el contexto de la presente invención "un impregnado". La impregnación para los fines de la presente invención debe entenderse que significa la etapa en la que el componente d) se pone en contacto, y se mezcla, con la masa fundida que comprende los componentes a) a c).

Existen las versiones de procedimiento:

60

i) (Ia), (Ib) y (Ic)

ii) (Ia), (IIb) y (IIc)

iii) (Ia), (IIIb) y (IIIc) así como

iv) (Ia), (IVb) y (IVc)

65

del procedimiento.

En una realización, las etapas del procedimiento (Ic), (IIc) o (IIIc) van seguidas de otra etapa de procesamiento (V) de fraccionamiento del impregnado.

5 En una realización, una etapa de procesamiento (VI) adicional que sigue a la etapa de procedimiento (V) comprende transferir el impregnado fraccionado dentro de una prensa de moldeo y convertirlo en su interior en la forma de un artículo, de una mercancía semi-acabada o de una parte de componente.

10 Las composiciones según el estado de la técnica tienden a producir altas emisiones, particularmente en el transcurso de la etapa de los procedimientos de extracción, fraccionamiento o en el transcurso de la transferencia dentro del procesamiento adicional de un impregnado. Sorprendentemente, estas emisiones se reducen claramente para composiciones a base de PA6 o PA66 reforzadas con fibra larga o composiciones a base de copoliamidas de PA6 o PA66 usando la combinación que la presente invención proporciona entre al menos un estabilizador térmico y al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster.

15 En la versión del procedimiento que caracteriza las **etapas (Ia), (IIb) y (IIc)**, una composición que comprende los componentes a) a c) se dosifica inicialmente, en la etapa de procedimiento (Ia), dentro de al menos una herramienta de mezcla (1), se funde en su interior y se mezcla. La masa fundida se transfiere entonces dentro de al menos una herramienta de mezcla (2) y, en la etapa de procedimiento (IIb), el componente d) se añade a y se mezcla con la masa fundida, siendo el componente d) empleado en este caso en forma de fibras o hilos. El número de hilos puede usarse para controlar el contenido de fibra de la composición resultante. Tras la impregnación del componente d) en la herramienta de mezcla (2), el impregnado se extrae mediante una salida de la herramienta de mezcla, preferentemente una salida de la prensa extrusora, más preferentemente una boquilla, lo más preferentemente una boquilla de ranura ancha. Esta versión del procedimiento se caracteriza por que las etapas (Ia), (IIb) se llevaron a cabo en dos herramientas de mezcla diferentes.

25 En la versión del procedimiento que caracteriza las **etapas (Ia), (IIIb) y (IIIc)**, una composición que comprende los componentes a) a c) se dosifica inicialmente, en la etapa de procedimiento (Ia), en una herramienta de mezcla (1), se funde y se mezcla en su interior y, en la etapa de procedimiento (IIIb), el componente d) se dosifica dentro de la misma herramienta de mezcla (1), siendo el componente d) empleado en forma de fibras o hilos. Tras la impregnación del componente d), el impregnado se extrae mediante al menos una salida de la herramienta de mezcla, preferentemente una salida de la prensa extrusora, más preferentemente una boquilla, lo más preferentemente una boquilla de ranura ancha. En esta versión del procedimiento, las etapas (Ia) y (IIIb) se llevan a cabo en la misma herramienta de mezcla (1).

35 En una realización preferida, una composición que comprende los componentes a) a c) se emplea como premezcla en todas las versiones del procedimiento.

40 En una realización preferida, el componente d) se precalienta en todas las versiones del procedimiento antes de la dosificación.

En realizaciones preferidas, todas las versiones del procedimiento, en particular la versión del procedimiento que se caracteriza por las **etapas (Ia), (IVb) y (IVc)**, utilizan el componente d) en una forma bidimensional y lo impregnan con una masa fundida que comprende los componentes a) a c).

45 El componente d) en forma bidimensional se emplea preferentemente en forma de telas multicapa, tejidos, trenzados, tricotados, bordados o guatas, más preferentemente tejidos, telas multicapa o guatas, aún más preferentemente guatas, tejidos o telas multicapa formados de fibras de vidrio o fibras de carbono, especialmente preferentemente guatas, tejidos o telas multicapa compuestos de fibras de vidrio.

50 En la versión del procedimiento que caracteriza las **etapas (Ia), (IVb) y (IVc)**, una composición que comprende los componentes a) a c) se dosifica en la etapa de procedimiento (Ia) en una herramienta de mezcla (1), se funde, se mezcla y en la etapa de procedimiento (IVb) se pone en contacto mediante una salida de la unidad de mezcla, preferentemente una salida de la prensa extrusora, más preferentemente una boquilla, lo más preferentemente una boquilla de ranura ancha, fuera de la herramienta de mezcla (1) con al menos dos hebras del componente bidimensional d). En una etapa de procedimiento (IVc) posterior, esta mezcla se transfiere dentro de al menos una herramienta de prensa, preferentemente dentro de al menos una prensa de banda doble, en la que la impregnación del componente d) se termina y el impregnado se lleva a la forma de un producto industrial, preferentemente a la forma de una mercancía semi-acabada bidimensional.

60 El procedimiento que caracteriza las **etapas de procedimiento (Ia), (IVb) y (IVc)** también se emplea preferentemente para la fabricación de artículos acabados o semi-acabados que tienen tres o más hebras de componente d) extrayendo un número definido n de extruidos que comprenden los componentes a) a c) e intercalándolos entre n+1 hebras del componente d).

65 Las realizaciones del procedimiento según la presente invención emplean preferentemente todas prensas extrusoras como herramientas de mezcla. Sin embargo, el experto en la materia es libre para emplear herramientas de mezcla

alternativas en las etapas respectivas que sean adecuadas para obtener un resultado de mezcla óptimo con respecto a una mezcla de los componentes a) a c) o a) a d) en las composiciones de la presente invención. Una prensa extrusora es una herramienta de mezcla preferida para los fines de la presente invención.

5 Las prensas extrusoras que van a emplearse con preferencia como herramientas de mezcla (1) y (2) son prensas extrusoras de un solo husillo o prensas extrusoras de doble husillo y también sus sub-grupos respectivos, lo más preferentemente prensas extrusoras de un solo husillo convencionales, prensas extrusoras de un solo husillo activamente transportadoras, prensas extrusoras de doble husillo contrarrotativas o prensas extrusoras de doble husillo corrotativas. Las prensas extrusoras (1) y (2) que van a emplearse como herramientas de mezcla son
10 conocidas para el experto en la materia de **Engineering Thermoplastics 4. Polyamides [en alemán], eds.: G.W. Becker and D. Braun, Carl Hanser Verlag, 1998, pp. 311-314** y también **K. Brast, tesis [en alemán] "Processing of Long Fiber Reinforced Thermoplastics by Direct Plastification/Pressing", Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2001, pp. 30-33.**

15 La herramienta de mezcla (2) que va a emplearse en la versión del procedimiento que caracteriza las etapas (Ia), (IIb) y (IIc) opera preferentemente a temperaturas en el intervalo de 250 a 350 °C y a presiones en el intervalo de 10 a 35 bares.

20 La versión del procedimiento que caracteriza las **etapas (Ia), (IVb) y (IVc)** utiliza una herramienta de prensa, preferentemente al menos una prensa de banda doble, en la etapa de procedimiento (IVc). La herramienta de prensa, preferentemente la una o más de una prensa de banda doble, opera 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 banda doble útiles para los fines de la presente invención están, por ejemplo, disponibles de Hymmen Industrieanlagen GmbH, Bielefeld, Alemania.

25 **Componente a)**

Las poliamidas que van a emplearse como componente a) son PA6 o PA66 o una copoliamida de PA6 o PA66.

30 Las poliamidas se designan en el contexto de la presente solicitud en línea con la normalización internacional en la que el (los) número(s) inicial(es) de una designación indica(n) el número de átomos de carbono en la diamina de partida y el (los) último(s) número(s) indica(n) el número de átomos de carbono en el ácido dicarboxílico. Cuando solo se indica un número, como en el caso de PA6, esto debe entenderse que significa que el material de partida es un ácido α,ω -aminocarboxílico o la lactama derivada del mismo, es decir, ϵ -caprolactama en el caso de PA6; de otro modo se hace referencia a **H. Domininghaus, [en alemán] The Plastics and Their Properties, páginas 272 ff., VDI-Verlag, 1976.**

35 La poliamida que va a usarse como componente a) tiene preferentemente un índice de viscosidad de ISO 307 – determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C – en el intervalo de 80 a 180 ml/g, más preferentemente en el intervalo de 90 a 160 ml/g.

40 El componente a) es más preferentemente PA6 y lo más preferentemente una PA6 que tiene un índice de viscosidad de ISO 307 – determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C – entre 95 y 120 ml/g.

45 Las poliamidas que van a usarse en las composiciones son obtenibles por diversos procedimientos y se sintetizan a partir de diferentes elementos estructurales. Se conoce una multiplicidad de procedimientos para preparar poliamidas y utilizan diferentes elementos estructurales monoméricos y también diversos agentes de transferencia de cadenas para establecer un peso molecular deseado o incluso monómeros que tienen grupos reactivos para los
50 posteriores tratamientos previstos, dependiendo del producto final deseado.

Procedimientos de preparación industrialmente relevantes de las poliamidas que van a emplearse normalmente avanzaron mediante una policondensación en la masa fundida. Para los fines de la presente invención, la polimerización hidrolítica de adición por crecimiento de cadenas de lactamas también cuenta como una
55 policondensación.

Las poliamidas PA6 y/o PA66 que van a usarse como componente a) son preferentemente poliamidas semicristalinas que tienen un punto de fusión de no menos de 180 °C. Se dice por el documento DE 10 2011 084 519 A1 que las poliamidas semicristalinas tienen una entalpía de fusión de 4 a 25 J/g, como se mide por el procedimiento de DSC de ISO 11357 en el 2º calentamiento y por integración del pico de la masa fundida. En contraste a esto, las poliamidas amorfas tienen una entalpía de fusión de inferior a 4 J/g, medida por el procedimiento de DSC de ISO 11357 en el 2º calentamiento y por integración del pico de la masa fundida.

60 **Componente b)**

65 El componente b) utiliza al menos un componente del grupo de los compuestos de cobre, de fenoles estéricamente

impedidos, de fosfitos, de fosfatos, de hidroquinonas, de aminas secundarias aromáticas, de resorcinoles sustituidos, de salicilatos, de benzotriazoles o de benzofenonas, y también representantes sustituidos de distintas formas de estos componentes y/o mezclas de los mismos.

- 5 Los compuestos de cobre preferidos son haluros de cobre que a su vez se emplean preferentemente en combinación con haluros de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo. Se da particular preferencia para los fines de la presente invención a emplear al menos un haluro de cobre del grupo cloruro de cobre, bromuro de cobre y yoduro de cobre en combinación con al menos un haluro de sodio o de potasio del grupo cloruro sódico, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio y yoduro de potasio. Es especialmente preferido emplear
- 10 yoduro de cobre (I) junto con bromuro de potasio.

El componente b) también utiliza preferentemente fenoles estéricamente impedidos y/o haluros de cobre en combinación con haluros de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo.

- 15 Los fenoles estéricamente impedidos son compuestos de estructura fenólica que tienen uno o más de un grupo estéricamente voluminoso sobre el anillo fenólico. Los grupos estéricamente voluminosos para los fines de la presente invención son preferentemente grupos terc-butilo, grupos isopropilo y grupos arilo sustituidos con grupos estéricamente voluminosos, y son en particular grupos terc-butilo.
- 20 Fenoles estéricamente impedidos muy particularmente preferidos están seleccionados del grupo 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanodiol, tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato] de pentaeritritol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de diestearilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo[2.2.2]oct-4-il-metilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-3,5-diesteariltiotriazolamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-terc-butil-4-
- 25 hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencildimetilamina.

- Fenoles estéricamente impedidos especialmente preferidos están seleccionados del grupo 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de 1,6-hexanodiol (Irganox® 259), tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol y también N,N'-hexametenbis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamida (Irganox® 1098) y el Irganox® 245 anteriormente descrito de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.
- 30

- Para los fines de la presente invención, es especialmente muy particularmente preferible emplear N,N'-hexametenbis-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamida [CAS N.º 23128-74-7], disponible de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania, como Irganox® 1098, como fenol estéricamente impedido.
- 35

Componente c)

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

- Es preferible según la presente invención emplear ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga ramificada o lineal que tienen más de 11 átomos de carbono para sintetizar las ceras de amida. Es particularmente preferible para la
- 45 longitud de cadena de los ácidos carboxílicos alifáticos que esté en el intervalo de 12 a 36 átomos de carbono. Se da preferencia muy particular a los ácidos carboxílicos alifáticos cuya longitud de cadena está en el intervalo de 14 a 22 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los átomos de carbono alifáticos saturados lineales que tiene una longitud de cadena en el intervalo de 14 a 22 átomos de carbono. Es especialmente particularmente preferible emplear al menos un ácido carboxílico del grupo ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico,
- 50 ácido margárico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido montanoico, ácido melísico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido petrosélico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido icosenoico, ácido cetoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido calendúlico, ácido eleosteárico, ácido punícico, ácido araquidónico, ácido timodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico, y también sus mezclas de calidad industrial. Es especialmente
- 55 muy particularmente preferible emplear al menos un ácido carboxílico del grupo ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquídico y ácido behénico; el ácido esteárico es especialmente preferido.

- Los ácidos carboxílicos alifáticos empleados para sintetizar las ceras de amida que van a emplearse como
- 60 componente c) pueden emplearse solos o en mezcla. Se da preferencia al empleo de ácidos carboxílicos alifáticos de calidad industrial que normalmente están presentes como una mezcla de ácidos carboxílicos que tienen diferentes longitudes de cadena, dominando una longitud de cadena. Se da preferencia particular a emplear ácido esteárico de calidad industrial que contiene mayormente ácido esteárico y también cantidades menores de ácido palmítico y otros ácidos carboxílicos.

- 65 A modo de aminas mono- o polifuncionales se usan alquilaminas que tienen uno o más grupos amino en las que los grupos amino pueden ser primarios o secundarios en la naturaleza y el componente de alquilo puede estar saturado

o insaturado y puede contener sustituyentes adicionales. Se da preferencia a usar alquilaminas que tienen grupos amino primarios terminales. Se da preferencia particular a las alquilaminas saturadas lineales que tienen dos grupos amino primarios terminales. Es muy particularmente preferible emplear etilendiamina para sintetizar las ceras de amida que van a emplearse según la presente invención.

5 Las ceras de éster que van a emplearse como componente c) son compuestos obtenibles mediante una reacción de condensación de al menos un ácido carboxílico alifático monofuncional de cadena larga con un alcohol.

10 Las ceras de éster preferidas para los fines de la presente invención son ésteres de los ácidos carboxílicos alifáticos anteriormente descritos que tienen más de 11 átomos de carbono.

15 El componente de alcohol de la cera de éster preferentemente utiliza compuestos de alquilo saturados o insaturados que tienen uno o más de un grupo hidroxilo en el que los grupos hidroxilo son primarios, secundarios o terciarios. Se da preferencia particular a emplear compuestos de alquilo saturados que tienen 1 a 8 grupos hidroxilo primarios o secundarios. Se da preferencia muy particular a emplear compuestos de alquilo saturados lineales que tienen 1 a 4 grupos hidroxilo primarios o secundarios.

20 Se prefiere especialmente emplear al menos un alcohol de la serie eritritol, pentaeritritol, glicerol, etilenglicol y también mezclas de calidad industrial de los mismos.

25 Es especialmente particularmente preferido emplear N,N'-etilenbisestearamida como cera de éster del componente c). Es especialmente muy particularmente preferido emplear N,N'-etilenbisestearamida preparada a partir de ácido esteárico de calidad industrial que es una mezcla de ácido esteárico puro con ácidos carboxílicos adicionales, principalmente ácido palmítico.

Componente d)

30 Un refuerzo de fibra larga para su uso como componente d) dentro del significado de la presente invención comprende no menos del 90 % en peso de fibras de las que no menos del 80 % tienen no menos de 5 mm, preferentemente no menos de 20 mm, de longitud. Las fibras individuales del refuerzo de fibra larga tienen en promedio un diámetro en el intervalo de 5 a 25 μm , preferentemente de 5 a 20 μm , más preferentemente de 8 a 18 μm . El límite superior a la longitud de la fibra en el refuerzo de fibra larga está impuesto, como se ha descrito anteriormente, en el producto industrial particular por el modo de procesamiento.

35 El experto en la materia sabrá en principio sobre el empleo de refuerzos de fibra larga en la fabricación de artículos de plástico reforzados con fibra, por ejemplo, del documento **DE 19756126 A1**, cuyo contenido se incorpora por este documento completamente por la presente solicitud. El documento **DE 10 2007 007 443 A1** desvela adicionalmente un procedimiento de producción de hojas de plástico que incorporan un refuerzo de fibra larga en el que se emplea un no tejido mixto. Se dice por **Schürmann, [en alemán] "Designing with Fiber-Plastic Composites", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005, 2007, páginas 156-157**, que los productos de matriz de fibra termoplástica semi-acabados se subdividen en los siguientes grupos:

- sistemas reforzados con fibra larga:

45 - GMT: termoplásticos reforzados con estera de vidrio;

- LFT: termoplásticos reforzados con fibra larga

- sistemas reforzados con fibra continua: materiales preimpregnados termoplásticos

50 A modo de refuerzo de fibra larga es preferentemente al menos una fibra larga del grupo de

• fibras de vidrio (Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg, "Saechtling Kunststoff Taschenbuch", Carl Hanser Verlag Munich Vienna 2004, páginas 644-647),

55 • fibras de vidrio metalizadas

• fibras de carbono (Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg, "Saechtling Kunststoff Taschenbuch", Carl Hanser Verlag Munich Vienna 2004, página 648),

60 • fibras naturales (Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg, "Saechtling Kunststoff Taschenbuch", Carl Hanser Verlag Munich Vienna 2004, páginas 650-652, 778-779),

65 • fibras poliméricas, en particular fibras poliméricas de alta temperatura (Oberbach, Baur, Brinkmann, Schmachtenberg, "Saechtling Kunststoff Taschenbuch", Carl Hanser Verlag Munich Vienna 2004, páginas 648-650), preferentemente fibras de aramida (Kunststoff-Handbuch, vol. 3/4, páginas 106-107, Carl Hanser Verlag Munich Vienna 1998),

- fibras de acero,
- fibras minerales, en particular fibras de basalto

5 la que se emplea.

Las fibras largas que van a emplearse como componente d) para los fines de la presente invención pueden ser fibras continuas que, según DIN 60000, representan una construcción en forma de línea de prácticamente longitud infinita que es procesable en una manera textil. Sin embargo, se dice por "<http://de.wikipedia.org/wiki/Langfaser>" que las fibras largas también incluyen fibras naturales que tienen una longitud de por encima de 100 mm. Constituyen el producto objetivo de la abertura de fibra tradicional y son más caros de obtener y procesar en comparación con la producción de fibras cortas, en la que se utilizan las fibras completas (la línea entera). Se usan particularmente en la fabricación textil. Solo filamentos tales como, por ejemplo, seda o filamentos de fibra fabricados, que están solo limitados por el volumen de la bobina, son más largos que las fibras largas. Es filamentos en el caso de fibras sintéticas, mientras que la única fibra continua textil que existe de forma natural es la seda. Para los fines de la presente invención, el término "fibra larga" también se aplica a las fibras anteriormente mencionadas que van a usarse según la presente invención. Cuando el impregnado no es un material en granulados, las fibras largas de refuerzo de fibra larga d) tienen preferentemente una longitud en el intervalo de 100 mm a 2000 mm.

Según la presente invención, el refuerzo de fibra larga que va a emplearse como componente d) y/o las fibras largas que van a emplearse para el mismo y/o telas multicapa, tejidos, trenzados, tricotados, bordados, guatas, cables de fibra o estopas producidas a partir de los mismos se modifican superficialmente con al menos un aditivo.

25 **Aditivos** preferidos para el refuerzo de fibra larga deben seleccionarse del grupo que consiste en aglutinantes, fibras de encolado y de unión.

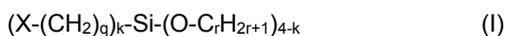
Es preferible en la presente invención que el componente d), o las fibras largas empleadas en la fabricación del componente d), se recubra con una cola como aditivo. Es particularmente preferible que el contenido de cola esté en el intervalo del 0,1 al 1 % en peso del peso total del refuerzo de fibra larga y/o de las fibras largas que van a emplearse.

Es particularmente preferible que la cola que va a emplearse como aditivo sea un promotor de la adhesión y/o sistema de promotor de la adhesión, lo más preferentemente un promotor de la adhesión a base de silano. En una realización alternativa, no se requiere absolutamente un suplemento de un aditivo o un pretratamiento con un aditivo.

Cuando las fibras de vidrio se usan en particular, preferentemente también se usan dispersiones de polímero, emulsionantes, formadores de película, en particular resinas de poliepoxi, poliéter, poliolefina, poli(acetato de vinilo), poliacrilato o poliuretano o mezclas de las mismas, ramificantes, promotores de la adhesión adicionales, lubricantes, tampones de pH y/o adyuvantes de procesamiento de fibra de vidrio, en agentes humectantes y/o antiestáticos particulares, además de silanos. Los promotores de la adhesión adicionales, lubricantes y otros materiales auxiliares, procedimientos de producción de las colas, procedimientos de encolado, es decir, aplicación de un aditivo, y postprocesamiento de las fibras de vidrio son conocidos y, por ejemplo, se describen en K.L. Löwenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983. Las fibras de vidrio pueden encolarse mediante cualquier procedimiento, preferentemente por medio de dispositivos adecuados, en particular con aplicadores pulverizados o por rodillos. Los filamentos de vidrio sacados a alta velocidad de boquillas de hileras pueden tener colas aplicadas sobre ellos como un aditivo inmediatamente después de su solidificación, es decir, incluso antes del bobinado o corte. Sin embargo, también es posible encolar las fibras con un aditivo en un baño de inmersión tras el proceso de hilado.

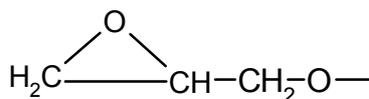
Las fibras de vidrio que van a emplearse en la presente invención con especial preferencia en el refuerzo de fibra larga d) tienen preferentemente tanto un área de la sección transversal como un diámetro del filamento en el intervalo de 5 a 25 µm, preferentemente en el intervalo de 6 a 18 µm, más preferentemente en el intervalo de 9 y 15 µm, o una forma plana y un área de la sección transversal no circular que tiene una anchura en el intervalo de 6-40 µm para el eje de la sección transversal principal y una anchura en el intervalo de 3-20 µm para el eje de la sección transversal secundario. Las fibras de vidrio están seleccionadas preferentemente del grupo de 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.

Se da preferencia muy particular para su uso como aditivo a los promotores de la adhesión a base de silano para pretratar las fibras largas que van a usarse en el componente d). Son preferentemente compuestos de silano de fórmula general (I)



65 en la que los sustituyentes tienen los siguientes significados:

X: NH₂-, HO-,



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

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

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

15 Promotores de la adhesión muy particularmente preferibles son silanos organofuncionales monoméricos, en particular 3-aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxietoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-metil-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-2-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacrililoxipropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan® Damo de Hüls AG), N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltriethoxisilano, N-β-(aminoetil)-γ-aminopropilmetildimetoxisilano, N-β-(aminoetil)-N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano.

20 Promotores de la adhesión especialmente preferidos son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano y aminobutiltriethoxisilano y también los silanos correspondientes que contienen un grupo glicidilo en la fórmula (I) como sustituyente X.

25 Para recubrir superficialmente las fibras de vidrio que van a usarse como fibras largas, los compuestos de silano que van a usarse como aditivo se emplean preferentemente en cantidades que oscilan del 0,025 al 0,4 % en peso, más preferentemente del 0,05 al 0,3 % en peso, a base de las fibras de vidrio.

30 Se da preferencia a emplear refuerzos de fibra larga en los que dos o más fibras largas se unen juntas para formar un hilo. Se da preferencia a emplear hilos que comprenden fibras de vidrio E a 30 a 5000 tex y fibras de carbono que tienen 1000 a 24.000 fibras por hilo, más preferentemente que tienen 2000 a 4000 fibras por hilo.

La preferencia en los casos de (IIb) y (IIIb) es para el uso de hilos que tienen fibras largas de retorcido bajo, alto o cero. Se da preferencia particular a usar hilos que tienen fibras largas de retorcido cero.

35 Refuerzos de fibra larga preferidos para los fines de la presente invención toman la forma de una estructura unidimensional, bidimensional o tridimensional.

Los refuerzos de fibra larga unidimensionales para los fines de la presente invención son las fibras largas e hilos anteriormente descritos que se emplean directamente en el procedimiento de la presente invención.

40 Los refuerzos de fibra larga bidimensionales para los fines de la presente invención son guatas, telas multicapa, tejidos, trenzados y tricotados que contienen los hilos y las fibras largas que van a emplearse anteriormente en el modo de la presente invención. Los refuerzos de fibra larga bidimensionales preferidos son guatas, tejidos y telas multicapa.

45 Los refuerzos de fibra larga tridimensionales para los fines de la presente invención son guatas, telas multicapa, tejidos, trenzados y tricotados que contienen las fibras largas e hilos anteriormente descritos y en los que algunas o todas las fibras largas e hilos presentan una ondulación. Los refuerzos de fibra larga tridimensionales preferidos son trenzados redondos, más preferentemente trenzados redondos biaxiales o triaxiales.

50 Las fibras largas y/o tejidos de fibra larga que van a emplearse como componente d) en la presente invención están disponibles como StarRov® de Johns Manville, en particular StarRov® LFT Plus PR 440 2400 871.

55 La cola y cualquier aglutinante adicional, en particular en el que las fibras largas están en forma de telas multicapa, tejidos, trenzados, tricotados, bordados, guatas, cables de fibra o estopas ("**Custom Tailored Reinforcing Textiles**" [en alemán], **Kunststoffe 06/2003, Carl Hanser Verlag, páginas 46-49**), se añaden hasta no más del 10 % del peso del componente d). Es preferible emplear como aditivo al menos un aglutinante de la serie resinas acrílicas, polímeros de butadieno-estireno, polímeros de butadieno-acrilonitrilo, poliuretanos, poliésteres, poliamidas o resinas de éster vinílico, más preferentemente como dispersiones acuosas en la fabricación de los refuerzos de fibra larga que van a emplearse para los fines de la presente invención.

60 Cuando las telas multicapa, tejidos, trenzados, tricotados, bordados o guatas se emplean como refuerzo de fibra larga, las fibras de unión se emplean preferentemente con el fin de mejorar la estabilidad de las fibras largas antes

de la impregnación con el impregnado. Se da preferencia particular al empleo de fibras de unión que comprenden vidrio o un polímero termoplástico, en particular fibras de unión que comprenden vidrio E, poliamida o poliéster. El experto en la materia conocerá el empleo de fibras de unión para potenciar la estabilidad de refuerzos de fibra larga de, por ejemplo, el documento **WO90/12911 A1**.

5

Componente e)

Las composiciones y los materiales de moldeo obtenibles a partir de las mismas mezclando los componentes pueden comprender además en una realización preferida, además de los componentes a) a d), aditivos adicionales distintos de los componentes b) y c), como el componente e).

10

Aditivos e) adicionales son preferentemente al menos un componente del grupo de estabilizadores de rayos gamma, de estabilizadores de la hidrólisis, de antiestáticos, de emulsionantes, de agentes de nucleación, de plastificantes, de adyuvantes de procesamiento, de modificadores del impacto, de modificadores de elastómeros, de lubricantes, de agentes de desmoldeo, de colorantes o de pigmentos.

15

Los aditivos citados y adicionalmente útiles como componente e) son estado de la técnica y se encuentran, por ejemplo, en *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition, Hanser-Verlag, Munich, 2001, páginas 80-84, 546-547, 688, 872-874, 938, 966 por el experto en la materia.

20

Las cantidades de componente e) usadas son preferentemente del 0,01 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 10 % en peso, y lo más preferentemente del 0,01 al 5 % en peso, todas a base de la composición entera, mientras que al menos uno de los componentes a), b), c) o d) se reduce suficientemente para la suma total de todos los porcentajes en peso en la composición para siempre resultar 100.

25

Los aditivos que van a emplearse como componente e) pueden emplearse solos o en mezcla y/o en forma de mezclas madre. Los aditivos adicionales del componente e) se añaden preferentemente a los componentes a), b) y c) en el transcurso de la etapa de procedimiento (la).

30

Cuando los materiales de moldeo termoplásticos se obtienen como un producto intermedio tras la etapa de procedimiento (la), la suma total de todos los porcentajes en peso es siempre 100 por las cantidades de los componentes a), b), c) y d), preferentemente de los componentes a) y d), que se reduce por esa cantidad a la que se añaden los aditivos.

35

Los modificadores del impacto o modificadores de elastómeros preferentemente empleados como componente e) son muy generalmente copolímeros que están preferentemente contruidos de dos o más monómeros del grupo etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y éster acrílico o éster metacrílico que tiene 1 a 18 átomos de carbono en el componente de alcohol. Los copolímeros pueden contener grupos compatibilizantes, preferentemente anhídrido maleico o epóxido.

40

Los colorantes o pigmentos preferentemente empleados como aditivo e) son pigmentos inorgánicos, más preferentemente dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, sulfuro de cinc o negro de carbón, y también pigmentos orgánicos, más preferentemente ftalocianinas, quinacridonas, perilenos y también colorantes, más preferentemente nigrosina o antraquinonas, y también otros colorantes.

45

Los agentes de nucleación preferentemente empleados como aditivo e) son fenilfosfinato de sodio, fenilfosfinato de calcio, óxido de aluminio, dióxido de silicio o talco, más preferentemente talco.

50

La presente invención también proporciona adicionalmente **el procedimiento de 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 que refuerzos de fibra larga se impregnan con una masa fundida termoplástica que contiene PA6 o PA66 o una copoliámidas de PA6 o PA66, en el que las emisiones se refieren a hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, ácidos orgánicos y también a monómeros de las poliamidas que van a usarse o sus productos de descomposición, preferentemente caprolactama en el caso de PA6 o tanto hexano-1,6-diamina como ácido adípico en el caso de PA66, y el desprendimiento de humo se caracteriza por determinar la densidad óptica del humo según EN ISO 5659-2, para la que la composición que va a probarse en forma de granulado se expone a una intensidad radiativa tal calentando a 280 °C.

55

60

Se da preferencia al procedimiento de 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 que refuerzos de fibra larga que comprenden hasta el 90 % en peso de fibras largas que tienen un diámetro de fibra de 5-25 µm, de los que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de fibra de al menos 5 mm, y los refuerzos de fibra larga contienen hasta el 10 % en peso de aditivo adicional, se impregnan con una masa fundida termoplástico para formar un impregnado que comprende no menos del 30 % en peso de PA6 o PA66 y/o una copoliámidas de PA6 o PA66, para formar un impregnado.

65

ES 2 735 100 T3

Procesos preferidos en los que los refuerzos de fibra larga se impregnan con una masa fundida termoplástico son extracción, fraccionamiento o transferencia del impregnado dentro de operaciones de procesamiento adicionales.

5 La preferencia es el uso de yoduro de cobre (I) combinado con bromuro de potasio y/o yoduro de potasio como componente b) y N,N'-etilenbisestearamida [CAS N.º 110-30-5] como componente c).

Son muy especialmente preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- 10 a) PA6 o PA66 o una copoliámida de PA6 o PA66,
b) yoduro de cobre (I) combinado con bromuro de potasio y/o yoduro de potasio,
c) N,N'-etilenbisestearamida, y
d) un refuerzo de fibra larga que comprende hasta el 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, del que no menos del 80 % tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.

15

Son muy especialmente preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- 20 a) 15 al 89,79 % en peso de PA6 o PA66 o una copoliámida de PA6 o PA66,
b) 0,01 al 2 % en peso de yoduro de cobre (I) combinado con bromuro de potasio y/o yoduro de potasio,
c) 0,05 al 3 % en peso de N,N'-etilenbisestearamida,
25 d) 10 al 80 % en peso de refuerzo de fibra larga que comprende hasta el 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, y

25

e) 0,1 al 30 % en peso de al menos un aditivo adicional,

30 en las que la suma total de todos los porcentajes en peso siempre resulta el 100 % en peso.

Son preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- 35 a) PA6,
b) al menos un estabilizador térmico,
c) al menos una cera de éster, y también
40 d) un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.

40

Son especialmente preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- 45 a) 15 al 89,79 % en peso de PA6,
b) 0,01 al 2 % en peso de al menos un estabilizador térmico,
50 c) 0,05 al 3 % en peso de al menos una cera de éster, y también
d) 10 al 80 % en peso de un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.

55

Son preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- 60 a) PA6, en particular al 15 al 89,78 % en peso,
b) yoduro de cobre (I) y bromuro de potasio, en particular al 0,01 al 2 % en peso,
c) al menos una cera de éster, en particular al 0,05 al 3 % en peso, y también
65 d) un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 µm, del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, en particular al 10 a 80 % en peso.

65

ES 2 735 100 T3

Son preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- a) PA6, en particular al 15 al 89,78 % en peso,
- 5 b) yoduro de cobre (I) y bromuro de potasio, en particular al 0,01 al 2 % en peso,
- c) al menos una cera de amida, en particular al 0,05 al 3 % en peso, y también
- 10 d) un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, en particular al 10 a 80 % en peso.

Son preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- 15 a) PA6, en particular al 15 al 89,78 % en peso,
- b) al menos yoduro de cobre (I), en particular al 0,01 al 2 % en peso,
- 20 c) N,N'-etilenbisestearamida, en particular al 0,05 al 3 % en peso, y también
- d) un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, en particular al 10 a 80 % en peso.

25 Son preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- a) PA6, en particular al 15 al 89,78 % en peso,
- 30 b) yoduro de cobre (I) y bromuro de potasio, en particular al 0,01 al 2 % en peso,
- c) N,N'-etilenbisestearamida, en particular al 0,05 al 3 % en peso, y también
- 35 d) un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, en particular al 10 a 80 % en peso.

Son preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- 40 a) PA6,
- b) yoduro de cobre (I) y bromuro de potasio,
- c) N,N'-etilenbisestearamida,
- 45 d) un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, y
- 50 e) negro de carbón.

Son preferentes composiciones que comprenden como ingredientes

- a) PA6,
- 55 b) yoduro de cobre (I) y bromuro de potasio,
- c) N,N'-etilenbisestearamida,
- 60 d) un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo,
- e) negro de carbón, y
- 65 f) talco.

El procedimiento anteriormente descrito de la presente invención es en sus versiones (I), (II) y (III), seguido, por ejemplo, por un proceso de moldeo por inyección en el que composiciones, preferentemente en forma de granulado, se funden (plastifican) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyectan en forma de masa fundida de inyección a presión dentro de una cavidad de temperatura regulada. Una vez la masa fundida se ha enfriado (solidificado), se desmoldea el cuerpo moldeado por inyección. Véase: <http://de.wikipedia.org/wiki/Spritzgie%C3%9Fen>.

A este respecto se diferencian las etapas

- 10 1ª plastificación/fundido
- 2ª fase de inyección (procedimiento de carga)
- 3ª fase de presión de mantenimiento (tener en cuenta la contracción térmica durante la cristalización)
- 15 4ª desmoldeo.

Una máquina de moldeo por inyección consiste en una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el sistema de control. La unidad de cierre tiene placas fijas y móviles para el molde, una placa terminal, y también barras de unión y un accionamiento para las placas móviles del molde (ensamblaje de conmutación o unidad de cierre hidráulica).

Una unidad de inyección engloba el cilindro eléctricamente calefactable, el accionamiento del husillo (motor, caja de engranajes) y el sistema hidráulico para desplazar el tornillo y la unidad de inyección. La función de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar e inyectar el polvo o los granulados y aplicar presión de mantenimiento a la misma (tener en cuenta la contracción). La cuestión de flujo inverso de la masa fundida dentro del husillo (flujo de fuga) se resuelve por válvulas de no retorno.

Dentro del molde de inyección, la masa fundida que entra se separa entonces de la composición que va a emplearse en la presente invención y se enfría, y así se fabrica el artículo requerido. Siempre se necesitan las dos mitades del molde para este proceso. Los diversos sistemas funcionales dentro del proceso de moldeo por inyección son los siguientes:

- sistema de canales de colada
- 35 - insertos de moldeo
- ventilación
- montaje de máquina y captación de fuerza
- 40 - sistema de desmoldeo y transmisión del movimiento
- regulación de la temperatura

A diferencia del proceso de moldeo por inyección, el proceso de extrusión (véase: [http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusion_\(Verfahrenstechnik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusion_(Verfahrenstechnik))) usa una hebra continuamente formada de plástico que comprende una composición según la presente invención en una prensa extrusora, siendo la prensa extrusora una máquina para producir cuerpos moldeados termoplásticos. Diversos tipos de equipo son

- 50 - prensas extrusoras de un solo husillo y prensas extrusoras de doble husillo y también sus subgrupos respectivos
- prensas extrusoras de un solo husillo convencionales, prensas extrusoras de un solo husillo transportadoras,
- prensas extrusoras de doble husillo contrarrotativas y prensas extrusoras de doble husillo corrotativas.

Las plantas de extrusión consisten en prensa extrusora, boquilla, equipo aguas abajo y molde de extrusión-soplado. Las plantas de extrusión para producir perfiles consisten en prensa extrusora, boquilla de perfil, calibrador, sección de enfriamiento, arrastre por orugas y por rodillos, dispositivo de separación y rampa basculante.

Según el procedimiento pueden obtenerse productos industriales, en particular productos industriales reforzados con fibra larga, por extrusión o moldeo por inyección de las composiciones peletizadas que comprenden como ingredientes

- a) PA6 o PA66 o una copoliámida de PA6 o PA66,
- b) al menos un estabilizador térmico, y
- 65 c) al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster, y también

d) un refuerzo de fibra larga que comprende no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , del que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm, y que contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo.

5 **Ejemplos**

Los componentes identificados en la **Tabla 1** se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 26 de Coperion Werner & Pfeleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 280 °C, la hebra se extruyó dentro de un baño de agua, se enfrió al punto de la capacidad de peletización y se peletizó. El material de granulados se secó a peso constante a 70 °C en una vitrina de secado a vacío. Capacidad de peletización para los fines de la presente invención debe entenderse que significa que el extruido puede cortarse por la cuchilla del peletizador sin fibrosidad.

15 **Tabla 1: Composición de los ejemplos inventivos y evaluación de la emisión en 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 potasio	0,16	0,16
negro de carbón	0,25	0,25
talco	0,03	0,03
evaluación de emisiones en la extrusión con fibras de vidrio largas [1 - 5]	1	1

Las composiciones de los Ejemplos 1 y 2 inventivos se fundieron en una prensa extrusora de doble husillo y se calentaron a una temperatura de 280 °C. Entonces se dosificaron fibras de vidrio largas dentro de la masa fundida, siendo la tasa de adición ajustada de forma que la proporción de fibras de vidrio largas que incluye los aditivos en forma de aglutinantes, colas o fuera del 30 % en peso a base de la composición completa que incluye fibras largas de vidrio. La masa fundida termoplástico se extruyó a través de una boquilla de ranura ancha y las emisiones en la boquilla se evaluaron visualmente en una escala de 1 a 5, en la que 1 indica emisiones observadas muy mínimas en forma de productos de descomposición de humo de la poliamida y 5 indica emisiones muy intensas y problemáticas. Solo se observaron emisiones muy mínimas para los dos ejemplos según la presente invención.

Materiales usados:

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

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

35 N,N'-Etilenbisestearamida, Acrawax® C de Lonza Cologne GmbH, CAS N.º 110-30-5
 Yoduro de cobre (I), d99 < 70 μm , CAS N.º 7681-65-4
 Bromuro de potasio, d99 < 70 μm , CAS N.º 7758-02-3
 Talco CAS N.º 14807-96-6
 Negro de carbón CAS N.º 1333-86-4

40 Fibra de vidrio larga con un diámetro nominal de 16 μm , un contenido de cola 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 Johns Manville.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para evitar o reducir emisiones durante el procesamiento de masas de moldeo a base de PA6 o PA66 reforzadas con fibra larga o a base decopoliamidas de PA6 o PA66, **caracterizado por que** se mezclan al menos un estabilizador térmico y al menos una cera de amida y/o al menos una cera de éster y el/los refuerzo/s de fibra larga comprenden no menos del 90 % en peso de fibras que tienen un diámetro de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm , de las que no menos del 80 % de las fibras tienen una longitud de al menos 5 mm y el refuerzo de fibra larga contiene hasta el 10 % en peso de al menos un aditivo, tratándose, en el caso de las emisiones, de hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, ácidos orgánicos así como monómeros de las poliamidas o de sus productos de descomposición que van a usarse como ingredientes, y como estabilizador térmico se utilizan al menos un componente del grupo de compuestos de cobre, de fenoles estéricamente impedidos, de fosfitos, de fosfatos, de hidroquinonas, de aminas secundarias aromáticas, de resorcinoles sustituidos, de salicilatos, de benzotriazoles o de benzofenonas, así como representantes sustituidos de distintas formas de estos componentes y/o de mezclas de los mismos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los aditivos están seleccionados del grupo de aglutinantes, encolantes y fibras de unión.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** como cera de amida se emplea al menos un compuesto preparado mediante una reacción de condensación de ácidos carboxílicos de cadena larga con aminas mono- o polifuncionales.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** para la síntesis de las ceras de amida se usan ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga, ramificados o lineales, con más de 11 átomos de carbono, preferentemente la longitud de cadena de los ácidos carboxílicos alifáticos se sitúa en el intervalo de 12 a 36 átomos de carbono.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** al menos un ácido carboxílico del grupo de ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerotínico, ácido montánico, ácido melíssico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido petroselínico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido icosenoico, ácido cetoléico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido de caléndula, ácido elaeosteárico, ácido punícico, ácido araquidónico, ácido timmodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico, así como sus mezclas técnicas, preferentemente al menos un ácido carboxílico del grupo de ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquínico y ácido behénico, en particular ácido esteárico.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** como aminas mono- o polifuncionales se usan alquilaminas con uno o varios grupos amina, pudiendo ser los grupos amina de naturaleza primaria o secundaria y estando el componente alquilo saturado o insaturado.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** se usan alquilaminas con grupos amina primarios terminales, preferentemente alquilaminas lineales saturadas con dos grupos amina primarios terminales,
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** se usa una cera de amida a base de etilendiamina, con preferencia N,N'-etilendibisteamida.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** como cera de éster se emplea al menos un compuesto preparado mediante una reacción de condensación de al menos un ácido carboxílico alifático monofuncional de cadena larga con un alcohol.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** como ceras de éster se usan ésteres del grupo de ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerotínico, ácido montánico, ácido melíssico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido petroselínico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido icosenoico, ácido cetoléico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido de caléndula, ácido elaeosteárico, ácido punícico, ácido araquidónico, ácido timmodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico así como sus mezclas técnicas,
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** para el componente de alcohol de la cera de éster se usan compuestos alquilo insaturados o saturados con al menos un grupo hidroxilo, siendo los grupos hidroxilo primarios, secundarios o terciarios.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** se usan compuestos alquilo saturados con 1 a 8 grupos hidroxilo primarios o secundarios, con preferencia compuestos alquilo saturados lineales con 1 a 4 grupos hidroxilo primarios o secundarios.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** se usa al menos un alcohol de la serie de eritritol, pentaeritritol, glicerol, etilenglicol así como sus mezclas técnicas.

5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** el refuerzo de fibra larga contiene al menos una fibra larga del grupo de fibras de vidrio, de fibras de carbono, de fibras naturales, de fibras de plástico, de fibras de acero y de fibras minerales.

10 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** el refuerzo de fibra larga está presente en forma de estructura unidimensional, bidimensional o tridimensional, representando una estructura unidimensional fibras e hilos, siendo refuerzos de fibra larga bidimensionales guatas, mallas, tejidos, trenzados y géneros de punto y siendo refuerzos de fibra larga tridimensionales guatas, mallas, tejidos, trenzados y géneros de punto, que contienen fibras largas o hilos, en los que al menos una parte de las fibras largas y los hilos presenta una curvatura.