



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 646**

51 Int. Cl.:
C08J 5/04 (2006.01)
B29B 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04718636 .6**
96 Fecha de presentación : **09.03.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1601712**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.12.2005**

54 Título: **Artículo de poliamida reforzado con fibras largas.**

30 Prioridad: **11.03.2003 FR 03 02957**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **Rhodia Engineering Plastics S.R.L.**
Via 1 Maggio, 80
20020 Ceriano Laghetto, IT

72 Inventor/es: **Bradley, Gérard**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Artículo de poliamida reforzado con fibras largas.

- 5 La presente invención se refiere a artículos reforzados a base de matriz de poliamida de alta fluidez en fase fundida y de fibras largas. Los artículos según la invención presentan buenas propiedades mecánicas tal como una buena resistencia a la rotura, un buen aspecto de la superficie y una buena facilidad de molienda.

Técnica anterior

- 10 Entre las propiedades que se buscan a menudo para mejorar un material de poliamida destinado a ser aplicado por técnicas tales como la inyección, la inyección de gas, la extrusión, la extrusión por soplado, se cita la rigidez, la resistencia a los choques, la estabilidad dimensional, en particular a temperatura relativamente elevada, el fácil desprendimiento después de la aplicación, el aspecto de la superficie y la densidad. La selección de un material para
15 una aplicación dada se guía generalmente por el nivel de rendimiento exigido frente a determinadas propiedades y por su coste. Se buscan en efecto siempre nuevos materiales susceptibles de responder a un conjunto de cargas en términos de rendimiento y/o de coste. Es conocido por la técnica anterior utilizar resinas poliamidas reforzadas por fibras largas, a fin de aumentar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos. Para realizar dichos materiales, se utiliza habitualmente una técnica de pultrusión que consiste en sacar a través de una hilera calentada fibras continuas
20 impregnadas de una resina termoplástica fundida para obtener un hilo. Este a continuación se corta en granulados. Este método permite obtener fibras de la longitud de los granulados. No obstante, este método utilizado con las fibras y poliamidas clásicas y lineales dar lugar a la obtención de granulados difíciles de aplicar en los procedimientos de molienda por inyección. Además, los artículos obtenidos presentan un mal aspecto de superficie.

Invención

- 25 La solicitante ha observado que la utilización de una matriz de poliamida que tiene una fluidez en fase fundida elevada en presencia de fibras largas y/o continuas permitía fabricar granulados utilizables para la fabricación de artículos que tienen buenas propiedades mecánicas tales como una buena resistencia a la rotura, un buen aspecto de la superficie y una buena facilidad de molienda. Además, parece que los artículos reforzados según la invención, cuando
30 se someten a choques, presentan un modo de rotura según el cual las partículas quedan mayoritariamente juntas. En efecto, los fragmentos de estos artículos reforzados quedan unidos entre ellos.

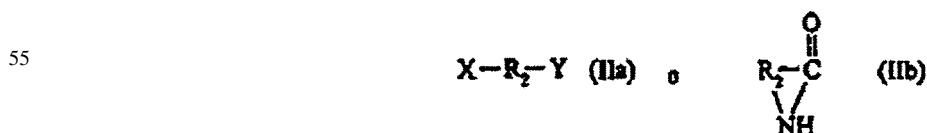
- 35 La presente invención tiene así por primer objetivo un granulado que comprende una matriz de poliamida estrella y fibras alineadas de manera paralela a la longitud del granulado susceptible de ser obtenido por un procedimiento de fabricación que comprende las etapas siguientes:

- a) se pone en presencia al menos la matriz de poliamida estrella en estado fundido y fibras seleccionadas en el grupo que comprende:

- 40 i) las fibras continuas, y/o
ii) las fibras que tienen una longitud al menos igual al 80% de la longitud de los granulados, preferentemente al menos igual al 100%;

- 45 la matriz poliamida estrella que se obtiene por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

- 1) un compuesto multifuncional que comprende al menos tres funciones reactivas idénticas elegidas entre la función amina y la función ácido carboxílico;
50 2) monómeros de fórmulas generales (IIa) y/o (IIb) siguientes:



- 60 3) eventualmente, monómeros de fórmula general (III) siguiente:



- 65 en las que:

Z representa una función idéntica a la de las funciones reactivas del compuesto multifuncional;

ES 2 315 646 T3

R_2 , R_3 idénticos o diferentes representan radicales hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, sustituidos o no, que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono y que pueden comprender de los heteroátomos, tales como por ejemplo los átomos de nitrógeno y de oxígeno;

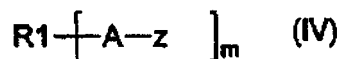
Y es una función amina primaria cuando X representa una función ácido carboxílico, o Y es una función ácido carboxílico cuando X representa una función amina primaria;

b) se moldea la composición obtenida en la etapa a) en forma de hilo; y

c) se corta el hilo obtenido en la etapa b) en la dimensión de los granulados deseados. La invención se refiere asimismo al procedimiento de fabricación de granulados como tal.

Se entiende por ácido carboxílico, los ácidos carboxílicos y sus derivados, tales como los anhídridos de ácido, cloruros de ácido y los ésteres, por ejemplo. Por amina, se entiende las aminas y sus derivados capaces de formar un enlace amida.

Los procedimientos de obtención de las poliamidas estrella según la invención se describen principalmente en los documentos FR 2743077 y FR 2779730. Estos procedimientos dan lugar a la formación de cadenas macromoleculares estrella, mezcladas opcionalmente con cadenas macromoleculares lineales. En el caso en el que se utiliza un comonomero 3), la reacción de polimerización se efectúa ventajosamente hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico. Los compuestos multifuncionales, monómeros en el origen de las cadenas macromoleculares estrella, pueden ser seleccionados entre los compuestos que presentan una estructura arborescente o dendrítica. Se pueden seleccionar igualmente entre los compuestos representados por la fórmula (I):



en la que:

R_1 es un radical hidrocarbonado que comprende al menos dos átomos de carbono, lineal o cíclico, aromático o alifático y que puede comprender heteroátomos;

A es un enlace covalente o un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;

Z representa un radical amina primaria o un radical ácido carboxílico; y

m es un número entero comprendido entre 3 y 8 (límites incluidos).

Según una característica particular de la invención, el radical R_1 es un radical cicloalifático tal como el radical tetravalente de ciclohexanonilo, un radical 1,1,1-triilo-propano, 1,2,3-triilo-propano y/o sus mezclas.

Como otros radicales R_1 convenientes para la invención se pueden citar, a título de ejemplo, los radicales trivalente de fenilo y ciclohexanilo sustituidos o no, los radicales tetravalentes de diaminopolimetileno con un número de grupos metileno comprendido ventajosamente entre 2 y 12 tales como el radical que proviene del EDTA (por sus siglas en inglés, ácido etilendiamintetraacético), los radicales octavalentes de ciclohexanonilo o ciclohexadinonilo, y los radicales que provienen de compuestos resultado de la reacción de polioles tales como glicol, pentaeritritol, sorbitol o manitol con acrilonitrilo.

El radical A es, preferentemente, un radical metilénico o polimetilénico tal como los radicales etilo, propilo o butilo, o un radical polioxilalquilénico tal como el radical polioxietylénico.

Según un modo de realización específico de la invención, el número m es superior o igual a 3 y ventajosamente igual a 3 o 4.

La función reactiva del compuesto multifuncional representado por el símbolo Z es una función capaz de formar un enlace amida.

Preferentemente, los compuestos multifuncionales se seleccionan en el grupo que comprende: la 2,2,6,6-tetrakis-(β -carboxietil)-ciclohexanona, el ácido trimésico, la 2,4,6-tri-(ácido aminocaproico)-1,3,5-triazina y la 4-aminoetil-1,8-octanodiamina.

El monómero de fórmulas generales (IIa) y/o (IIb) se selecciona preferentemente en el grupo que comprende: la ϵ -caprolactama y/o el aminoácido correspondiente: el ácido aminocaproico, el ácido para o meta-aminobenzoico, el ácido amino-11-undecanoico, la lauril-lactama y/o el aminoácido correspondiente, el ácido amino-12-dodecanoico, la caprolactona, el ácido 6-hidroxi-hexanoico, sus oligómeros y/o sus mezclas.

ES 2 315 646 T3

El monómero de fórmulas generales (III) se selecciona preferentemente en el grupo que comprende: el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido sebáico, el ácido acelaico, el ácido dodecanoico, los dímeros de los ácidos grasos, la di(β -etilcarboxi) ciclohexanona, la hexametilendiamina, la metil-5-pentametilendiamina, la metaxililendiamina, la isoforonadiazina y la 1,4-diaminciclohexano y/o sus mezclas. Puede asimismo ser ventajoso utilizar compuestos limitadores de cadenas, tal como los compuestos monofuncionales.

Según la invención, se pueden utilizar fibras continuas (i) bien conocidas por el experto en la materia que tienen por definición generalmente una longitud superior al centímetro, hasta el metro, y/o fibras (ii) que tienen una longitud al menos igual al 80% de la longitud de los granulados deseados, preferentemente al menos igual al 100%. Las fibras (ii) podrán disponerse de manera paralela, de manera que se obtenga un hilo, después granulados, que comprende fibras alineadas de manera paralela a la longitud del hilo o del granulado.

En la etapa a) se pone en contacto la matriz poliamida, ya polimerizada, en estado fundido y dichas fibras. Es posible mezclar la composición obtenida.

En la etapa b) la preparación de la composición obtenida puede efectuarse por diferentes métodos que mantienen la longitud de las fibras. Los métodos de preparación que mantienen la longitud de las fibras permiten no cortar o triturar dichas fibras. Estos métodos pueden ser por ejemplo la pultrusión, la molienda y la extrusión principalmente modificada degradando poco o nada la longitud de las fibras, tales como la extrusión con recubrimiento (wire coating). En el caso de una extrusión, el extrusor se regula de manera que no corte o corte poco las fibras, adaptando, por ejemplo, las fuerzas de cizallamiento. Se puede modificar por ejemplo el perfil y/o la velocidad de rotación del tornillo.

Según la invención, se obtienen así granulados que comprenden fibras que tienen aproximadamente una longitud al menos igual al 80% de la longitud de los granulados, preferentemente al menos igual al 90%, más preferentemente igual al 100%.

La invención se refiere muy particularmente a un procedimiento de fabricación de un granulado tal como se ha definido anteriormente en el que se moldea un hilo en la etapa b) por pultrusión de las fibras continuas impregnadas por la matriz poliamida estrella.

Según la presente invención, se entiende generalmente por granulado un cilindro o una cinta que tenga una sección de forma geométrica variable, por ejemplo, circular regular o no o de forma paralelepípedica regular o no. Los granulados según la presente invención pueden tener longitudes variables que oscilan entre algunos milímetros y algunos metros. En este último caso, los granulados se denominan hilos. Según, un modo preferido de la invención, los granulados tienen generalmente una longitud media de 0,5 mm a 30 mm, preferentemente de 1 a 20 mm, particularmente de 3 a 15 mm y muy particularmente alrededor de 9 a 10 mm.

La materia constituyente de las fibras se selecciona preferentemente en el grupo que comprende: vidrio, carbono, grafito, cerámica, aramida, acero, aluminio y tungsteno. Los granulados según la invención pueden comprender una o varias fibras constituidas por materias diferentes. Estas fibras pueden ser de diámetros variables. Generalmente, estas fibras poseen un diámetro medio de 1 a 25 μm .

La proporción en peso de las fibras en relación al peso total del granulado puede ser de 1 a 99%, generalmente de 5 a 80%, preferentemente de 10 a 60%, particularmente de 20 a 50%.

Los granulados de la invención pueden asimismo tolerar otros compuestos, tales como por ejemplo compuestos de estabilización, de pigmentación, de ignifugado, de catálisis y otros compuestos de refuerzo. Pueden asimismo tolerar cargas minerales, tales como caolín, wollastonita, talco, nanopartículas o fibras de refuerzo tales como las fibras clásicas de vidrio o de carbono o las fibras minerales. Los granulados pueden asimismo comprender fibras cortas que tienen una longitud media comprendida entre 100 y 400 μm . La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de un artículo que comprende las etapas siguientes:

a) se funden al menos los granulados de la invención tales como los se ha definidos anteriormente para obtener una materia fundida;

b) se moldea la materia fundida obtenida en la etapa a) para obtener un artículo.

Existen varias técnicas conocidas por el experto en la materia para fabricar estos artículos. Generalmente, las piezas molidas se realizan por fusión de los granulados y alimentación de la composición en estado fundido en dispositivos tales como la molienda, la inyección, la inyección de gas, la molienda por inyección, la extrusión y la extrusión por soplado, por ejemplo.

Es asimismo posible según la invención mezclar los granulados con otros granulados a base de matrices termoplásticas reforzadas o no, para formar la materia fundida. Esta matriz termoplástica puede estar compuesta de al menos un polímero seleccionado en el grupo que comprende: las poliamidas, tales como la poliamida 6, 66 y/o la poliamida estrella según la invención, los poliésteres, los polipropilenos, los polietilenos, los poliéteres, los copolímeros (met)acrilato-butadieno-estireno (ABS), así como los copolímeros y/o las mezclas.

ES 2 315 646 T3

Así, se puede mezclar por ejemplo granulados según la invención y granulados de poliamida reforzados, por ejemplo por fibras cortas, o sin reforzar.

La presente invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación continuo de un artículo que comprende las etapas siguientes:

a) se pone en contacto al menos una matriz de poliamida estrella en estado fundido tal como se ha definido anteriormente con fibras continuas o fibras que tienen una longitud media superior a 3 mm, preferentemente 5 mm, más preferentemente 10 mm; y

b) se moldea la composición obtenida anteriormente antes de su solidificación por un dispositivo de molienda por inyección para obtener dicho artículo. Para hacer esto, se puede utilizar principalmente un procedimiento continuo de extrusión y de molienda por inyección. Como se mencionó anteriormente, el extrusor puede ser regulado de manera que no corte o corte poco las fibras, preferentemente, para obtener fibras que tienen al menos una longitud media superior o igual a 0,3 mm, más preferentemente superior o igual a 0,5 mm. En este procedimiento continuo, la composición se moldea directamente para obtener un artículo sin pasar por los intermedios tales como los granulados.

Dicho artículo comprende una proporción en peso de fibras comprendidas entre 1 y 80%, preferentemente entre 5 y 70%, más preferentemente entre 5 y 60%.

La presente invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación de artículos que comprende una etapa de bobinado de fibras (filament winding) que comprende las etapas siguientes:

a) se pone en contacto al menos una matriz de poliamida estrella en estado fundido tal como se ha definido anteriormente con fibras continuas, de manera que dicha matriz recubra las fibras; y

b) se bobinan las fibras obtenidas en la etapa a) en un mandril en rotación.

Las fibras recubiertas por la matriz de poliamida pueden principalmente tomar la forma de cinta. La técnica de bobinado de fibras (filament winding) permite entre otras la fabricación de tubos, conductos o cisternas.

Los artículos de la invención pueden ser por ejemplo artículos para la industria automovilística, en particular para la fabricación de piezas de carrocería, de componentes eléctricos y accesorios para diferentes actividades tales como las actividades deportivas, por ejemplo.

Se utiliza un lenguaje específico en la descripción para facilitar la comprensión del principio de la invención. Debe no obstante comprenderse que ninguna limitación del alcance de la invención está prevista por la utilización de este lenguaje específico. Modificaciones, mejoras y perfeccionamiento pueden principalmente ser previstas por una persona por lo que se refiere al dominio técnico sobre la base de sus propios conocimientos generales.

La expresión y/o incluye los significados y, o así como todas las demás combinaciones posibles de los elementos relacionados con esta expresión.

Otros detalles o ventajas de la invención se aclararán a la vista de los ejemplos dados aquí únicamente a título indicativo.

Parte experimental

1) *Materiales compuestos*

Se preparan materiales compuestos a base de poliamidas reforzadas con fibras de vidrio a partir de los productos siguientes:

- F1: Fibras de vidrio para pultrusión: Fibras de vidrio continuas EC17 4588 comercializadas por PPG.

- F2: Fibras de vidrio para extrusión: Fibras de vidrio que tienen una longitud de 4,5 mm y un diámetro de 10 μ m.

- P1: Poliamida estrella, obtenida por copolimerización a partir de caprolactama en presencia de 0,41 moles de 2,2,6,6-tetrakis-(β -carboxietil)-ciclohexanona en moles de compuesto, según un procedimiento descrito en el documento FR 2743077, de índice de fluidez en fase fundida medido a 275°C bajo 325 g de carga de 30 g/10 minutos, según la norma ISO1133.

- P2: Poliamida estrella, obtenida por copolimerización a partir de caprolactama en presencia de 0,48 moles de 2,2,6,6-tetrakis-(β -carboxietil)-ciclohexanona en moles de compuesto, según un procedimiento descrito en el documento FR 2743077, de índice de fluidez en fase fundida medido a 275°C bajo 325 g de carga de 45 g/10 minutos (ISO1133).

ES 2 315 646 T3

- P3: Poliamida 6 lineal obtenida por polimerización de caprolactama, de índice de fluidez en fase fundida medido a 275°C bajo 325 g de carga de 10 g/10 minutos (ISO1133).

Se impregna 50% en peso de poliamida fundida con 50% en peso de fibras de vidrios continuos para formar una mezcla. Se procede a continuación a una pultrusión para producir fibras de vidrio continuas cubiertas por la poliamida. Se obtiene así un hilo. Este hilo se corta entonces para formar granulados de 9 milímetros en los que la longitud de las fibras de vidrio es igual a la longitud de los granulados.

Para obtener granulados que comprenden fibras de vidrio cortas, se utiliza un extrusor clásico bi-tornillo del tipo Werner&Pfleiderer ZSK 70. Perfil de temperatura en grados Celsius (Zona 1: 240; Zona 2: 245; Zona 3: 250; Zona 4: 255; Zona 5: 260; Zona 6: 265); Velocidad de rotación de los tornillos: 330 rpm. Los granulados obtenidos se mencionan en la tabla siguiente:

GRANULADOS		A1	C1	D1	E1	G1
Poliamida estrella	%	P1:70	P2:50	P2:50		
Poliamida 6 lineal	%				P3:70	P3:50
Fibras de vidrio	%	F2:30	F2:50	F1:50	F2:30	F1:50
Modo de preparación	-	Extrusión	Extrusión	Pultrusión	Extrusión	Pultrusión
Longitud media de las fibras de vidrio	µm	374	350	9000	360	9000
Longitud media de los granulados	mm	3	3	9	3	9

Para obtener, artículos que comprenden una proporción más pequeña de fibras de vidrio, se mezclan los granulados obtenidos anteriormente por pultrusión con los granulados de polímero que no comprenden fibras de vidrio, mediante un mezclador mecánico.

Las mezclas se obtienen según la tabla siguiente:

MEZCLA	% en peso	B1	F1
granulados D1 de 9 mm (Fibras largas)	%	60	-
granulados G1 de 9 mm (Fibras largas)	%	-	60
granulados de poliamida de 3 mm	%	P2:40	P3:40

Los granulados o mezclas A1 a G1 permiten obtener respectivamente los artículos A a G.

La molienda por inyección se efectúa a partir de los granulados A1, C1, D1, E1 y G1 o a partir de las mezclas B1 y F1 con la máquina Demag Ergotech 50-270 utilizada en condiciones normales: Perfil de temperatura en grados Celsius (Zona 1: 250; Zona 2: 255; Zona 3: 255; Zona 4: 260); Velocidad de inyección: 70 mm/s; Presión de inyección: véase tabla 3; Velocidad de rotación de los tornillos: 70 rpm; Temperatura de molienda: 80°C).

Las composiciones finales de los artículos y sus propiedades mecánicas se listan en la tabla siguiente. Los porcentajes (%) en las composiciones están en peso con relación al total de la composición.

ES 2 315 646 T3

ARTÍCULOS		B	C	D	F	G
Poliamida estrella	%	P2:70	P2:50	P2:50		
Poliamida 6 lineal	%				P3:70	P3:50
Fibras de vidrio	%	30	50	50	30	50
Resistencia a la rotura	N/mm ²	143	214	218	165	193
Alargamiento a la rotura	%	1,9	2,1	1,9	2,1	1,6
Módulo de tensión	N/mm ²	8620	16000	15600	10000	15800
Choque de corte Charpy	KJ/m ²	20,2	14,6	36,6	17,1	22,0
Fuerza máxima	KN	7,0	9,4	10,7	7,2	8,1
Energía total de rotura	J	50,3	52,2	74,1	40,0	62,3
Modo de rotura	-	no explosivo	no explosivo	no explosivo	no explosivo	no explosivo
Aspecto de la superficie	-	Bueno	Bueno	Bueno	Malo	Malo
Presión de inyección:	Bar	150	150	150	210	245

Se observa principalmente que los artículos reforzados según la invención comprenden dos poblaciones de fibras de vidrio que se diferencian por su longitud media: aproximadamente 50% de las fibras presentan una longitud media de 0,5 mm y aproximadamente el 50% de las fibras presentan una longitud media de 2 mm.

Las propiedades mecánicas de los artículos se evalúan como sigue:

- Resistencia a la rotura según la norma ISO 527.

- Elongación a la rotura según la norma ISO 527.

- Módulo de tensión según la norma ISO 527.

- Resistencia al choque Charpy de corte según la norma ISO 179/1eA.

- Fuerza máxima y energía total de rotura (drop weight impact) según la norma ISO 6603-2 en muestras de 3 mm de espesor. El modo de rotura se dice que es explosivo cuando se observa un desprendimiento de un fragmento de la pieza plástica.

- Aspecto de la superficie según una apreciación visual a fin de determinar si el aspecto de la superficie es bueno o malo.

- Presión de inyección requerida para la molienda por inyección. Las propiedades mecánicas se miden después del acondicionamiento de la probeta a 23°C en estado seco en bruto de molienda en un recipiente a resguardo de la humedad, según la norma ISO 1874-2.

Las composiciones según la presente invención permiten de este modo obtener artículos molidos que tienen propiedades mecánicas mejoradas, principalmente a nivel de resistencia a los choques y a la rotura, teniendo un buen aspecto de superficie y una buena facilidad de molienda.

Además, parece que los modos de rotura son completamente diferentes según los artículos. Según la técnica anterior, cuando el artículo A experimenta la prueba de impacto de peso según la norma ISO 6603-2 se observa una explosión de dicho artículo y desprendimientos de fragmentos de este artículo. Según la invención, cuando el artículo A se somete a la misma prueba de impacto de peso, no se observa una explosión de dicho artículo, estando unidas las partes de este artículo.

ES 2 315 646 T3

2) Mezcla

Se han efectuado asimismo pruebas para mostrar las ventajas, a nivel de las propiedades mecánicas, de un artículo que comprende fibras largas y fibras cortas.

Los granulados de una longitud de 9 mm que comprenden una gran concentración de fibras de vidrio largas se añaden a los granulados de una longitud de 3 mm que comprenden fibras de vidrio cortas, en un mezclador mecánico. La poliamida estrella P1 se ha añadido asimismo al mezclador mecánico de manera que se ajusta el contenido en fibras de vidrio.

En estos ensayos, las composiciones finales de los artículos comprenden de este modo 30% en peso de las fibras de vidrio.

La molienda por inyección para obtener los artículos se ha mencionado anteriormente. Las composiciones de los artículos se listan en la tabla siguiente. Los porcentajes (%) en las composiciones están en peso con relación al total de la composición final.

ARTÍCULOS		A	H	I	J	K	B
granulados A1 de 3 mm (Fibras cortas)	%	100	83,5	67,0	50,5	34,0	-
granulados D1 de 9 mm (Fibras largas)	%	-	10,0	20,0	30,0	40,0	-
Poliamida P1	%	-	6,5	13,0	19,5	26,0	-
Fibras de vidrio largas provenientes de granulados A1	%	30	25	20	15	10	-
Fibras de vidrio largas provenientes de granulados D1	%	-	5	10	15	20	30
Choque de corte Charpy	KJ/m*	10,2	10,8	12,1	13,8	14,6	20,2
Energía total de rotura	J	40,1	40,1	42,3	44,6	45,8	50,3

REIVINDICACIONES

1. Granulado que comprende una matriz poliamida estrella y fibras alineadas de manera paralela a la longitud del
granulado susceptible de ser obtenido por un procedimiento de fabricación que comprende las etapas siguientes:

a) se pone en presencia al menos la matriz de poliamida estrella en estado fundido y fibras seleccionadas en el grupo que comprende:

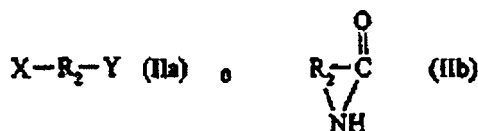
i) las fibras continuas, y/o

ii) las fibras que tienen una longitud al menos igual al 80% de la longitud de los granulados, preferentemente al menos igual al 100%;

la matriz poliamida estrella que se obtiene por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

un compuesto multifuncional que comprende al menos tres funciones reactivas idénticas elegidas entre la función amina y la función ácido carboxílico;

monómeros de fórmulas generales (IIa) y/o (IIb) siguientes:



3) eventualmente, monómeros de fórmula general (III) siguiente:



en las que:

Z representa una función idéntica a la de las funciones reactivas del compuesto multifuncional;

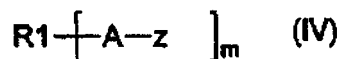
R₂, R₃ idénticos o diferentes representan radicales hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, sustituidos o no, que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono y que pueden comprender heteroátomos, tales como átomos de nitrógeno y de oxígeno;

Y es una función amina primaria cuando X representa una función ácido carboxílico, o Y es una función ácido carboxílico cuando X representa una función amina primaria;

b) se moldea la composición obtenida en la etapa a) en forma de hilo; y

c) se corta el hilo obtenido en la etapa b) en la dimensión de los granulados deseados.

2. Granulado según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto multifuncional se representa por la fórmula (I):



en la que:

R₁ es un radical hidrocarbonado que comprende al menos dos átomos de carbono, lineal o cíclico, aromático o alifático y que puede comprender heteroátomos;

A es un enlace covalente o un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;

Z representa un radical amino primario o un grupo carboxílico; y

m es un número entero comprendido entre 3 y 8.

3. Granulado según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el compuesto multifuncional se selecciona en el grupo que comprende: la 2,2,6,6-tetrakis-(β-carboxietil)-ciclohexanona, el ácido trimésico, la 2,4,6-tri-(ácido aminocaproico)-1,3,5-triazina y la 4-aminoetil-1,8-octanodiamina y/o sus mezclas.

ES 2 315 646 T3

4. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el monómero de fórmulas generales (IIa) y/o (IIb) se selecciona en el grupo que comprende: la ϵ -caprolactama y/o el aminoácido correspondiente: el ácido aminocaproico, el ácido para o meta-aminobenzoico, el ácido amino-11-undecanoico, la lauril-lactama y/o el aminoácido correspondiente, el ácido amino-12-dodecanoico, la caprolactona, el ácido 6-hidroxi-hexanoico, sus oligómeros y/o sus mezclas.

5. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el monómero de fórmulas generales (III) se selecciona en el grupo que comprende: el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido sebácico, el ácido acelaico, el ácido dodecanoico, los dímeros de los ácidos grasos, la di(β -etilcarboxi) ciclohexanona, la hexametilendiamina, la metil-pentametilendiamina, la metaxilendiamina, la isoforonadiamina y el 1,4 diaminciclohexano y/o sus mezclas.

6. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque dicho granulado tiene una longitud media de 0,5 a 30 mm, preferentemente 3 a 15 mm.

7. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la materia que constituye las fibras se selecciona en el grupo que comprende: vidrio, carbono, grafito, cerámica, aramida, acero, aluminio y tungsteno.

8. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la proporción en peso de fibras con relación al granulado está comprendida entre 5 y 80%.

9. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el moldeado del hilo de la composición en la etapa b) se efectúa por un método de pultrusión, de molienda o de extrusión, tal como la extrusión con revestimiento.

10. Procedimiento de fabricación de un artículo que comprende las etapas siguientes:

a) se funde al menos granulados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para obtener una materia fundida; y

b) se moldea la materia fundida obtenida en la etapa a) para obtener un artículo.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la materia fundida en la etapa a) se obtiene por mezcla de granulados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y de granulados a base de matriz termoplástica.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, **caracterizado** porque la materia fundida se moldea mediante uno de los dispositivos seleccionados en el grupo que comprende: la molienda, la inyección, la inyección de gas, la molienda por inyección, la extrusión y la extrusión-soplado.

13. Procedimiento de fabricación continua de un artículo que comprende las etapas siguientes:

a) se pone en contacto al menos una matriz de poliamida estrella en estado fundido tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con fibras continuas o fibras que tienen una longitud media superior a 3 mm; y

b) se moldea la composición obtenida anteriormente antes de su solidificación por un dispositivo de molienda por inyección para obtener dicho artículo.

14. Procedimiento de fabricación de un artículo que comprende una etapa de bobinado de fibras (filament winding) que comprende las etapas siguientes:

a) se pone en contacto al menos una matriz de poliamida estrella en estado fundido tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con fibras continuas, de manera que dicha matriz recubre las fibras; y

b) se bobinan las fibras obtenidas en la etapa a) en un mandril en rotación.

FIGURA 1



FIGURA 2

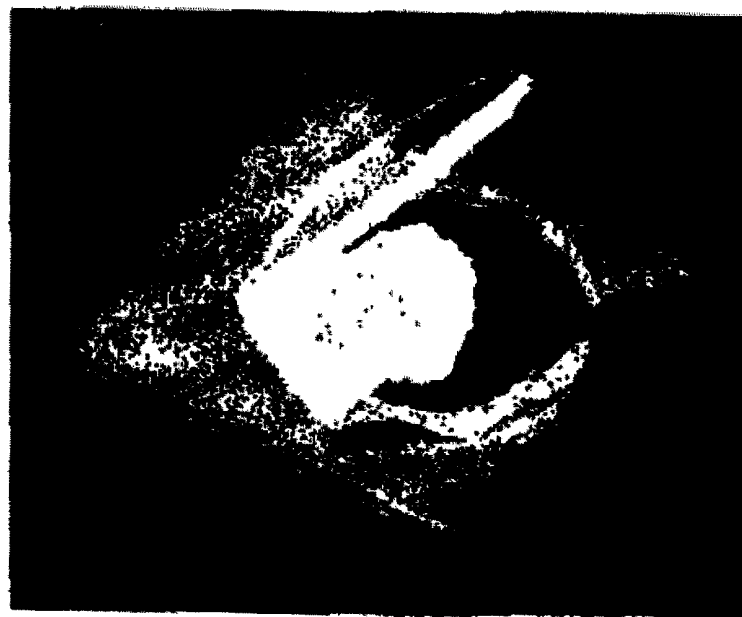


FIGURA 3



FIGURA 4

