

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 006**

51 Int. Cl.:

C08L 77/06 (2006.01)

B29C 70/46 (2006.01)

B29C 70/48 (2006.01)

D06M 15/59 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2015** **PCT/EP2015/080856**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016** **WO16102507**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2015** **E 15817837 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024** **EP 3237545**

54 Título: **Mezcla de poliamidas con fluidez mejorada**

30 Prioridad:

22.12.2014 FR 1463110

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2024

73 Titular/es:

SPECIALTY OPERATIONS FRANCE (100.0%)
9 rue des CuirassiersImmeuble Silex 2 Solvay
69003 Lyon, FR

72 Inventor/es:

ORANGE, GILLES;
PREBET, CHRISTIANE;
TUPINIER, DIDIER y
JEOL, STÉPHANE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 987 006 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

Mezcla de poliamidas con fluidez mejorada

5 La presente invención se refiere al campo de los polímeros termoplásticos, en particular las poliamidas, en particular útiles para preparar materiales compuestos, producidos mediante la impregnación de una tela (material de refuerzo) por estas poliamidas en estado fundido.

10 Los materiales compuestos con matriz termoplástica constituyen hoy en día materiales de altas prestaciones para industrias de mercados de gran consumo como los transportes terrestres (automóvil, etc.), la energía, el deporte y el ocio, la maquinaria agrícola o de obras públicas, o mercados más limitados pero en desarrollo como el de la aeronáutica. En efecto, presentan buenas prestaciones mecánicas intrínsecas, en particular ductilidad, resistencia a los choques, buena estabilidad química, en particular a los disolventes, y total reciclabilidad.

15 Desafortunadamente, durante la preparación de compuestos a base de termoplásticos, una limitación a nivel de método es la tasa de impregnación del refuerzo fibroso por el polímero en estado fundido.

20 Para optimizar esta tasa de impregnación y con tiempos reducidos, se han desarrollado en los últimos años diversas soluciones, de las cuales en particular las que consisten en utilizar polímeros denominados de alta fluidez.

Así, el desarrollo de nuevos polímeros termoplásticos con baja viscosidad en estado fundido ha permitido conseguir una mejor impregnación de los refuerzos fibrosos (aumento de la tasa de fibra, reducción de los tiempos de ciclos del método).

25 Sin embargo, el nivel de viscosidad de estos polímeros sigue siendo elevado para determinados métodos como la consolidación en molde cerrado a baja presión (LCM) o incluso para métodos continuos como la inyección-pultrusión.

30 De manera inesperada, los inventores han constatado que esta viscosidad puede reducirse siempre que esté asociada con estas poliamidas una poliamida distinta y muy específica.

Así, según uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a una composición termoplástica con fluidez mejorada en estado fundido tal como se describe en la reivindicación 1. Dicha composición comprende en particular al menos:

(a) una poliamida que tiene una viscosidad en estado fundido, y

(b) una poliamida no evolutiva que tiene una viscosidad en estado fundido inferior a la de dicha poliamida (a) en estado fundido y que tiene una masa molecular promedio en número M_n inferior a la de dicha poliamida (a),

teniendo dicha composición una viscosidad en estado fundido, estabilizada a un valor inferior a la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a).

Para los fines de la invención, una viscosidad estabilizada es una viscosidad cuyo valor evaluado, a presión y temperatura constantes bajo atmósfera inerte, fluctúa como máximo de 25 %, o incluso como máximo de 20 %, preferentemente como máximo de 10 %, preferentemente como máximo de 5 %, más preferiblemente como máximo de 2 %, ventajosamente como máximo de 1 % con respecto a su valor inicial durante un período de al menos 15 minutos, preferiblemente de al menos 30 minutos.

Para los fines de la invención, se entiende por "valor inicial" la viscosidad medida inmediatamente después de la formación de una mezcla homogénea en estado fundido.

Aquí, para fines de simplificación, las poliamidas (a) y (b) pueden denominarse respectivamente poliamida de "alta masa" o poliamida (a) y poliamida de "baja masa" o poliamida (b).

La expresión "poliamida" se utiliza aquí para designar indistintamente una única poliamida o una mezcla de poliamidas.

Ciertamente, las patentes US 6 548 591 y US 5 274 033 ya proponen combinar una poliamida de baja masa molecular con una poliamida de alta masa molecular, en particular con fines de aumentar la fluidez de la poliamida de alta masa molecular en estado fundido. Sin embargo, las poliamidas de baja masa molecular consideradas en estos documentos evolucionan hacia un aumento de masa molecular en las condiciones de fabricación del material compuesto a partir de la mezcla de poliamidas en estado fundido. No resultan inertes y están sujetas a un fenómeno de polimerización o incluso de condensación con la poliamida de alta masa molecular. Por lo tanto, ya no se encuentran en su forma original en la mezcla, sino en forma de una poliamida de alta masa molecular y, por lo tanto, también de viscosidad elevada.

Por su parte, los documentos US 2009/0131569 y US 2009/0131674 proponen implementar oligómeros no evolutivos con fines de mejorar la fluidez de matrices plásticas fundidas. Estos oligómeros, por su naturaleza, tienen una masa

molecular muy baja, en particular alrededor de 2000 g/mol. Sin embargo, en este caso la fluidez se obtiene en detrimento de las demás prestaciones de las matrices plásticas así obtenidas y, en particular, de sus propiedades mecánicas. En efecto, debido a su pequeño tamaño, los oligómeros migran hacia las superficies e interfaces de la matriz, afectando así sus propiedades. Este fenómeno es particularmente molesto en el contexto de la fabricación de materiales compuestos en la medida en que las interfaces fibra-matriz deben tener altas prestaciones mecánicas (alto módulo, alta tenacidad, adhesión/cohesión).

Contra todo pronóstico, los inventores han constatado que todos los inconvenientes antes mencionados se solucionan, por el contrario, con una poliamida que no evoluciona tal como se considera según la invención.

Como se desprende en particular de los ejemplos siguientes, la composición de la invención resulta ventajosa en varios aspectos.

En primer lugar, el uso de una composición termoplástica con fluidez mejorada permite una mejor impregnación del material de refuerzo y, por tanto, la obtención más rápida de artículos compuestos que también tienen una baja porosidad. El uso de tal composición permite también producir artículos con un alto contenido en fibras.

Además, el hecho de que la poliamida de "baja masa" se introduzca en una pequeña cantidad permite que el artículo compuesto obtenido a partir de la composición de la invención conserve las propiedades mecánicas proporcionadas por la poliamida de "alta masa" que son generalmente mejores que las de la poliamida de "baja masa" en términos de rigidez (módulo elástico E) y tenacidad a la ruptura (K1c, Gc).

Así, según la invención, si bien la utilización de un polímero de "baja masa" no evolutivo compatible con una poliamida de "alta masa" permite reducir significativamente la viscosidad de esta última, no modifica sin embargo determinadas propiedades en estado sólido como el módulo elástico E o tenacidad a la ruptura. La presencia de polímero de "baja masa" en una proporción reducida permite obtener una fluidez significativamente mejorada manteniendo al mismo tiempo buenas prestaciones mecánicas proporcionadas esencialmente por el polímero de "alta masa". De este modo, es posible obtener un buen compromiso entre fluidez/tenacidad a la ruptura (Gc).

Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un método de fabricación de un artículo compuesto que comprende al menos una etapa de impregnación de una tela de refuerzo con una composición según la invención en estado fundido.

Según otro de sus aspectos, la invención se refiere a un artículo compuesto obtenido mediante el método tal como se define anteriormente.

La invención se refiere también al uso según la reivindicación 13 de una poliamida (b) no evolutiva, como aditivo fluidificante en una composición en estado fundido que comprende una poliamida (a); teniendo dicha poliamida (b) una viscosidad en estado fundido inferior a la de dicha poliamida (a) en estado fundido, y una masa molecular promedio en número Mn inferior a la de dicha poliamida (a).

Ventajosamente, la cantidad de compuesto (b) se ajusta para reducir la viscosidad en estado fundido de dicha composición incorporándolo a un valor inferior a 50 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a), preferiblemente inferior a 30 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a), en particular inferior a 25 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a).

En el ámbito de la presente invención, todas las viscosidades expresadas en estado fundido se miden con la ayuda de un reómetro cono-placa con un diámetro de 25 mm bajo nitrógeno, bajo barrido de cizallamiento en fases que van de 10^{-1} a 10^2 s⁻¹ a 100 % de deformación en modo dinámico con barrido de frecuencia continuo en condiciones isotérmicas. Esta medida se lleva a cabo a una temperatura superior a 10°C por encima del punto de fusión (Tf) del material considerado semicristalino, preferentemente que oscila entre 15°C y 30°C por encima de esta temperatura, y a una temperatura T que oscila entre 80°C a 200°C, o incluso de 100°C a 200°C, por encima de su temperatura de transición vítrea (Tg) si es amorfo (con T < 325°C), y para una frecuencia de 10 Hz. Preferiblemente, las viscosidades de las poliamidas de "alta masa", si son amorfas, se miden en la parte superior del intervalo "+80°C a +200°C" mencionado anteriormente, por ejemplo de "+150°C a +200°C". Preferiblemente, las viscosidades de las poliamidas de "baja masa", si son amorfas, se miden en la parte inferior del intervalo "+80°C a +200°C" mencionado anteriormente, por ejemplo de "+80°C a +150°C".

Para ello, el material considerado se introduce en estado seco (RH = 0, RH para humedad relativa) en forma de gránulos o de polvo molido entre los niveles del reómetro, después se funde para formar una película líquida de 50 µm de grosor sobre el que se lleva a cabo entonces la medida.

Cuando la medida de la viscosidad se refiere a una composición según la invención, se lleva a cabo sobre una mezcla homogénea de esta composición.

En el sentido de la invención, el término homogéneo describe una composición o mezcla en la que las dos poliamidas (a) y (b) están uniformemente distribuidas. De este modo, se garantiza el mismo valor de viscosidad en estado fundido en todos los puntos de la mezcla.

5 **COMPOSICIÓN SEGÚN LA INVENCIÓN**

Como se desprende de lo anterior, las composiciones según la invención son particularmente interesantes por el hecho de que poseen en estado fundido dos poblaciones distintas de poliamidas, estando compuesta la primera población por la o las poliamidas de "baja masa" y estando la segunda compuesta por la o las poliamidas de "alta masa". En consecuencia, el impacto fluidificante inducido por la presencia de la poliamida denominada de "baja masa" permanece ventajosamente eficaz durante todo el método de transformación de la poliamida de "alta masa" en estado fundido y permite así optimizar el porcentaje de impregnación de la mezcla sobre, por ejemplo, una tela de refuerzo.

Esta preservación de la función fluidificante de la poliamida de "baja masa" se revela particularmente en los ejemplos que siguen. La viscosidad de la mezcla no cambia de manera significativa a lo largo del tiempo y también permanece ventajosamente inferior que la de la poliamida de "alta masa" en estado fundido.

En consecuencia, una composición según la invención tiene, en estado fundido, una viscosidad inferior a la viscosidad de la poliamida o mezcla de poliamidas (a) en estado fundido que contiene.

Ventajosamente, la composición según la presente invención tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 50 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a), preferiblemente inferior a 30 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a), en particular inferior a 25 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a).

Como se indicó anteriormente, esta viscosidad en estado fundido se estabiliza aún más.

En otras palabras, evoluciona, y en particular aumenta, como máximo de 25 %, o incluso como máximo de 20 %, preferiblemente como máximo de 10 %, preferiblemente como máximo de 5 %, más preferiblemente como máximo de 2 %, ventajosamente como máximo de 1 % con respecto a su valor inicial durante un período de al menos 15 minutos, preferiblemente al menos 30 minutos a temperatura y presión constantes bajo atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno.

Esta viscosidad se mide según el protocolo mencionado anteriormente.

La composición según la invención comprende un contenido de poliamida (a) que oscila de 70 a 95 % en peso, en particular de 80 a 95 % en peso, más preferentemente de 90 a 95 % en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición según la invención comprende un contenido de poliamida (b) comprendido entre 5 y 30 % en peso, en particular entre 5 y 20 % en peso, en particular entre 5 y 12 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

(a) Así, una composición según la invención comprende de 70 a 95 % en peso de poliamida de "alta masa";

(b) de 5 a 30 % en peso de poliamida de "baja masa".

En particular, comprende:

(a) de 80 a 95 % en peso de poliamida de "alta masa";

(b) de 5 a 20 % en peso de poliamida de "baja masa".

En particular, comprende:

(a) de 80 a 95 % en peso de poliamida de "alta masa";

(b) de 5 a 20 % en peso de poliamida de "baja masa".

Aún más preferiblemente, comprende:

(a) de 90 a 95 % en peso de poliamida de "alta masa";

(b) de 5 a 10 % en peso de poliamida de "baja masa".

La poliamida de "alta masa" y la poliamida de "baja masa" pueden estar presentes dentro de la composición de la invención en una relación poliamida (b)/poliamida (a) que oscila de 5/95 a 1/1, preferiblemente de 5/95 a 3/7, en particular de 5/95 a 2/8 y aún más preferentemente de 5/95 a 1/9.

Como se ha indicado anteriormente, la invención tiene la ventaja de mantener en estado fundido las dos familias de poliamidas (a) y (b) según la invención durante un tiempo suficiente. El fenómeno de fluidificación observado conduce a una caída significativa de la viscosidad, incluso para porcentajes bajos de poliamida (b) (por ejemplo 10 % en peso).

Como se ha indicado anteriormente, estos dos tipos de poliamidas se distinguen por su diferente viscosidad, lo que también es representativo de una diferencia de masa molecular.

En particular, la poliamida (a) puede tener una masa molecular media numérica M_n superior o igual a 8000 g/mol, preferentemente 8500 g/mol. Preferiblemente, tiene una masa molecular media numérica comprendida entre 8000 y 40000 g/mol, en particular entre 8000 y 30000 g/mol, y aún más particularmente entre 8500 y 25000 g/mol.

La masa molecular media en peso M_w de la poliamida (a) puede oscilar de 16000 g/mol a 70000 g/mol, en particular de 16000 g/mol a 40000 g/mol.

En cuanto a la poliamida (b), en cualquier caso, tiene una masa molecular media numérica M_n inferior a la de la poliamida (a). Puede tener una masa molecular media numérica que oscila de 5000 a 8500 g/mol, preferentemente de 5000 a 8000 g/mol, y una masa molecular media en peso M_w que oscila de 10000 g/mol a 17000 g/mol, preferentemente de 10000 a 16000 g/mol, preferentemente de 10000 a 15000 g/mol, en particular de 10000 g/mol a 14000 g/mol.

Cabe señalar que las masas moleculares que aparecen con respecto a estos polímeros se dan esencialmente a título indicativo de una escala de peso. Cabe señalar que una masa molecular específica puede determinarse según numerosas maneras que son bien conocidas en sí por el experto en la técnica.

A título ilustrativo de estos métodos, se puede citar en particular el que se basa en un análisis de los grupos terminales y, en particular, el que utiliza una medida por cromatografía en gel permeable (Gel Permeation Chromatography GPC) también denominada cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). De manera general, las medidas GPC de una poliamida se pueden llevar a cabo en el diclorometano (disolvente y eluyente), después de la modificación química de la poliamida con el fin de solubilizarla. Se utiliza un detector de UV ya que la poliamida modificada químicamente tiene un cromóforo de UV. El cálculo de la distribución de masas así como de las masas medias M_n y M_w se puede llevar a cabo en equivalentes de poliestireno (PST) o en masa absoluta, después de la calibración mediante estándares comerciales. Si es necesario, se pueden llevar a cabo medidas de masa absoluta mediante detección viscosimétrica. En el ámbito de la presente invención, las masas moleculares medias M_n y M_w se expresan en masa absoluta. El M_n y el M_w se pueden calcular a partir de la distribución completa o después del truncamiento de las masas bajas si no se desea tener en cuenta la contribución de los oligómeros cíclicos.

Según una variante preferida, las poliamidas (a) y (b) están estructuralmente próximas la una de la otra, o incluso derivan de la misma poliamida, siendo el punto de fusión de la poliamida (b) preferentemente menor o igual al de la poliamida (a).

1. Poliamida de "baja masa" (b)

Como destaca de lo anterior, la poliamida de "baja masa" es una poliamida no evolutiva.

Por poliamida "no evolutiva" en el sentido de la invención se entiende una poliamida que permanece inerte en estado fundido. En otras palabras, en estado fundido, no está sujeto por lo esencial a ningún fenómeno de polimerización o condensación con otros compuestos anexos, en este caso la poliamida de "alta masa" que se le asocia.

Esta inercia casi química se traduce en particular por la manifestación de un valor de viscosidad estable en estado fundido, es decir que varía como máximo de 25 %, o incluso como máximo de 20 %, preferentemente como máximo de 10 %, preferentemente como máximo de 5 %, más preferentemente como máximo de 2 %, durante un período de al menos 15 minutos, preferentemente al menos 30 minutos a temperatura y presión constantes bajo una atmósfera inerte (por ejemplo bajo nitrógeno) como se indicó anteriormente.

Esta viscosidad se mide según el protocolo detallado anteriormente.

Además, como se mencionó anteriormente, la poliamida (b) tiene una viscosidad en estado fundido menor que la de la poliamida (a) y que oscila de 1 a 20 Pa.s.

Particularmente adecuadas para la invención son las poliamidas de "baja masa" que tienen un índice de viscosidad IV que oscila de 80 a 48 ml/g, tal como, por ejemplo, ciertas PA 66. Cabe señalar que este índice generalmente se evalúa según la norma ISO 307 en ácido fórmico.

En el sentido de la invención, la poliamida (b) no se puede comparar con un oligómero. En efecto, los oligómeros tienen una masa molecular media numérica inferior a 5000 g/mol y generalmente se sitúa alrededor de 2000 g/mol.

Los oligómeros, por su naturaleza, tienen una viscosidad en estado fundido como máximo igual a 0,1 Pa.s cuando se mide según el protocolo de la invención. Por el contrario, como se ha indicado anteriormente, la poliamida (b) tiene preferentemente una masa molecular media numérica que oscila de 5000 a 8500 g/mol, en particular de 5000 y 8000 g/mol.

Según una primera realización de la invención, la poliamida (b) no es evolutiva debido a una baja concentración de grupos terminales reactivos.

En el sentido de la invención, la expresión "grupos terminales reactivos" pretende designar las unidades aminas y carboxílicas libres presentes en dicha poliamida.

Las cantidades de grupos terminales aminados (GTA) y/o ácidos (GTC) se pueden determinar mediante dosificación potenciométrica después de la disolución completa de la poliamida considerada, por ejemplo en trifluoroetanol, y la adición de una base fuerte en exceso. Las especies básicas se valoran entonces mediante una disolución acuosa de ácido fuerte.

Por lo tanto, son particularmente adecuadas para la invención las poliamidas (b) que tienen una concentración de grupos terminales amina (GTA) y/o de grupos terminales carboxílicos (GTC) menor o igual a 20 meq/kg, preferentemente menor o igual a 15 meq/kg, en particular menor o igual a 10 meq/kg, incluso más preferiblemente menor o igual a 5 meq/kg, muy particularmente igual a 0 meq/kg.

A título representativo de este tipo de poliamida (b), se pueden citar las que tienen:

- un GTA de 0 meq/kg y un GTC de 500 meq/kg;
- un GTA de 400 meq/kg y un GTC de 0 meq/kg;
- un (GTA) menor o igual a 5 meq/kg, y un (GTC) comprendido entre 100 y 1000 meq/kg; y
- un (GTC) menor o igual a 5 meq/kg, y un (GTA) comprendido entre 100 y 1000 meq/kg.

Tales poliamidas según la invención pueden fabricarse de numerosas maneras y son bien conocidas en sí por el experto en la técnica. El documento WO 2010/034771 propone en particular métodos para preparar tales poliamidas. Por ejemplo, tales poliamidas se pueden fabricar mediante la adición en polimerización, en particular al inicio, durante o al final de la polimerización, de monómeros de la poliamida, en presencia además de compuestos difuncionales y/o monofuncionales específicos.

Estos compuestos difuncionales y/o monofuncionales tienen funciones aminas o ácidos carboxílicos capaces de reaccionar con los monómeros de la poliamida y se utilizan en proporciones tales que la poliamida resultante tenga un GTA o GTC según la invención.

Para obtener poliamidas de "baja masa" según esta realización de la invención en polimerización, se puede utilizar en particular la relación $DP_n = (1 + r) / (1 + r - 2pr)$ en la que DP_n es el grado de polimerización de la poliamida, r es la relación GTA/GTC o GTC/GTA, inferior a 1, introducida durante la polimerización y p corresponde al progreso de la reacción.

También es posible mezclar a una poliamida unos compuestos difuncionales y/o monofuncionales, en particular mediante extrusión, generalmente una extrusión reactiva, de manera a obtener una poliamida (b) según la presente invención.

Se puede utilizar cualquier tipo de ácidos mono- o dicarboxílicos, alifáticos o aromáticos, o cualquier tipo de mono- o diaminas, alifáticas o aromáticas. Se pueden usar en particular como compuestos monofuncionales la n-dodecilamina y la 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el ácido acético, el ácido láurico, la bencilamina, el ácido benzoico y el ácido propiónico. Se pueden utilizar en particular como compuesto difuncional el ácido adípico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido sebáico, el ácido azelaico, el ácido dodecanodioico, el ácido decanodioico, el ácido pimélico, el ácido subhco, los dímeros de ácidos grasos, la di([beta]-etilcarboxi)ciclohexanona, la hexametilendiamina, la 5-metilpentametilendiamina, la metaxililendiamina, la butanodiamina, la isoforona diamina, el 1,4-diaminociclohexano, la 3,3',5-trimetilhexametilendiamina.

También se puede usar un exceso de ácido adípico o un exceso de hexametilendiamina para la producción de una poliamida tipo 66 que tiene una alta fluidez en estado fundido y una concentración de grupos terminales aminados (GTA) o de grupos terminales carboxílicos (GTC) inferior a 20 meq/kg.

También es posible reducir significativamente las concentraciones de grupos terminales ácidos o aminados en una poliamida realizando un acabado en vacío al final de la polimerización de manera a eliminar el agua con el fin de consumir todos o prácticamente todos los grupos terminales y garantizar así que la poliamida ya no evolucionará en

el sentido de aumentar la masa molecular cualesquiera que sean las condiciones de implementación del compuesto, en particular bajo presión o a vacío.

Según una segunda realización de la invención, la poliamida (b) no es evolutiva debido a la presencia de bloqueadores de cadena.

Por "bloqueador de cadena", también denominado "molécula monofuncional" o "limitador de cadena", se designa, en el sentido de la invención, una molécula que, por reacción con los monómeros de la poliamida, genera la formación de un enlace covalente único.

La función reactiva del limitador de cadena puede ser un ácido carboxílico o sus derivados, tales como cloruro de acilo, éster, amida, diácido vecinal, anhídrido de ácido, amina, aldehído, cetona, haluro, isocianato, urea, alcohol, tiol. La molécula funcional también puede comprender uno o más heteroátomos que no participan en la reacción con los monómeros de poliamida.

Según esta realización, una composición según la invención puede comprender una poliamida (b) que tiene:

- una concentración de grupos amino terminales (GTA), mayor o igual a 25 meq/kg;
- una concentración de grupos terminales ácidos (GTC), mayor o igual a 25 meq/kg; y
- una concentración de grupos terminales bloqueados (GTB), mayor o igual a 25 meq/kg.

También según esta segunda realización, las resinas de poliamida (b) según la invención pueden tener una concentración de grupos terminales aminados (GTA) superior o igual a 25 meq/kg, y preferentemente menor o igual a 220 meq/kg, más preferiblemente mayor o igual a 30 meq/kg, y menor o igual a 150 meq/kg.

Tales poliamidas pueden tener una concentración de grupos terminales carboxílicos (GTC) mayor o igual a 25 meq/kg y preferentemente menor o igual a 220 meq/kg, más preferiblemente mayor o igual a 30 meq/kg, y menor o igual a 150 meq/kg.

Tales poliamidas pueden tener una concentración de grupos terminales bloqueados (GTB) mayor o igual a 25 meq/kg, y preferentemente menor o igual a 250 meq/kg, más preferiblemente mayor o igual a 30 meq/kg, y menor o igual a 200 meq/kg.

Esta adecuación entre las cuatro variables Mn, GTA, GTB y GTC se puede ajustar mediante la siguiente relación: $Mn = 2000000 / (GTA + GTC + GTB)$; la cual es bien familiar para los expertos en la técnica. Una poliamida (b) adecuada con una masa molecular $Mn = 6.000$ g/mol puede tener así, por ejemplo, un GTA de 40 meq/kg, un GTC de 80 meq/kg y un GTB=213 meq/kg.

Así, la cantidad de limitador de cadena se calcula mediante la relación entre la cantidad molar de limitador de cadena añadida y la masa de polímero producido. La cantidad de limitador de cadena también puede determinarse mediante hidrólisis de la poliamida seguida de un análisis mediante cromatografía de líquidos.

Tales poliamidas según la invención pueden fabricarse de numerosas maneras y son bien conocidas en sí por el experto en la técnica. El documento WO2011/073200 propone en particular métodos para preparar tales poliamidas.

Es posible, por ejemplo, fabricar tales poliamidas por adición, durante la polimerización, en particular al principio, durante o al final de la polimerización, de monómeros de poliamida, en presencia de compuestos monofuncionales y eventualmente otros compuestos difuncionales, en particular tales como se definen para la primera realización, destinados a ajustar la estequiometría entre las funciones reactivas perturbadas por la adición del compuesto monofuncional.

También es posible mezclar a una poliamida compuestos monofuncionales y eventualmente difuncionales, en particular mediante extrusión, generalmente extrusión reactiva, de manera a obtener la resina de poliamida utilizada según la presente invención.

También se pueden añadir moléculas polifuncionales, como por ejemplo bishexametilentriamina.

A fin de obtener concentraciones en grupos terminales ácidos y aminados de una poliamida superiores a 25 meq/kg, generalmente no es necesario llevar a cabo un acabado a vacío al final de la polimerización.

II. Poliamida de "alta masa" (a)

Para los fines de la presente invención, una poliamida de "alta masa" es una poliamida que tiene una viscosidad en estado fundido que oscila de 50 a 2000 Pa.s, preferiblemente de 60 a 800 Pa.s.

Este valor de viscosidad, medido según el protocolo indicado anteriormente, es más particularmente representativo de una poliamida que tiene una masa molecular media numérica M_n superior o igual a 8000 g/mol, preferentemente a 8500 g/mol, en particular comprendida entre 8000 y 35000 g/mol, preferentemente entre 8000 y 30000 g/mol, en particular entre 8500 y 20000 g/mol.

Bajo reserva de las especificidades detalladas anteriormente para cada uno de los dos tipos de poliamida considerados en una composición según la invención, estas poliamidas (a) y (b) pueden obtenerse según condiciones de funcionamiento clásicas de polimerización de poliamidas, de manera continua o discontinua.

Así, las poliamidas (a) y (b) que convienen para la invención pueden ser, independientemente entre sí, alifáticas o semiaromáticas, semicristalinas o amorfas.

Las poliamidas (a) y (b) se pueden escoger en particular independientemente entre sí del grupo que comprende las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un diácido carboxílico alifático con una diamina alifática o cíclica, o entre al menos un diácido carboxílico aromático y un diamina alifática o aromática, las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un aminoácido o lactama sobre sí misma, o su mezcla y (co)poliamidas.

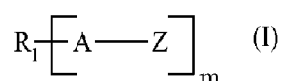
Las poliamidas según la invención pueden ser en particular polímeros que comprenden cadenas macromoleculares en forma de estrella o de H, ramificadas, hiperramificadas y, dado el caso, cadenas macromoleculares lineales. Los polímeros que comprenden tales cadenas macromoleculares en forma de estrella o de H se describen, por ejemplo, en los documentos FR2743077, FR2779730, US5959069, EP0632703, EP0682057 y EP0832149.

Las poliamidas con estructura en estrella se conocen por tener una fluidez mejorada con respecto a poliamidas lineales.

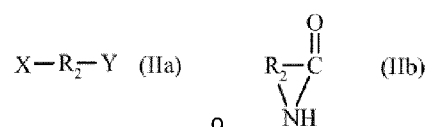
Las cadenas macromoleculares en estrella comprenden un núcleo y al menos tres ramas de poliamida. Las ramas están unidas al núcleo mediante un enlace covalente, por medio de un grupo amida o de un grupo de otra naturaleza. El núcleo es un compuesto químico orgánico u organometálico, preferentemente un compuesto hidrocarbonado que comprende eventualmente heteroátomos y al que están conectadas las ramificaciones. Las ramas son cadenas de poliamidas. Las cadenas de poliamidas que constituyen las ramificaciones son preferentemente del tipo de las obtenidas por polimerización de lactamas o de aminoácidos, por ejemplo del tipo poliamida 6. La poliamida con estructura en estrella según la invención comprende, eventualmente, además de las cadenas en estrella, cadenas de poliamida lineales. En este caso, la relación en peso entre la cantidad de cadenas en estrellas y la suma de las cantidades de cadenas en estrellas y de cadenas lineales está comprendida entre 0,5 y 1 límites inclusive. Preferiblemente está comprendida entre 0,6 y 0,9.

Estas poliamidas con estructura en estrella, es decir que comprenden cadenas macromoleculares en estrellas, pueden obtenerse por copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende al menos:

a) monómeros de fórmula general I) siguientes:



b) monómeros de fórmulas generales (Ma) y (Mb) siguientes:



c) eventualmente monómeros de fórmula general (III) o (IV) siguientes:



o



en las que:

- R_i es un radical hidrocarbonado que comprende al menos 2 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 puede comprender heteroátomos y que comprende de 1 a 20 átomos de carbono;
- Z representa una función aminada primaria o una función ácido carboxílico;
- Y es una función aminada primaria cuando X representa una función ácido carboxílico, o Y es una función ácido carboxílico cuando X representa una función aminada primaria;
- R₂, R₃, R₄ 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; y
- m representa un número entero comprendido entre 3 y 8.

En particular, el radical R_i es un radical cicloalifático tal como el radical tetravalente de ciclohexanonilo, o un radical 1,1,1-triil-propano, 1,2,3-triil-propano. Como otros radicales R_i adecuados para la invención, se pueden citar a modo de ejemplo, los radicales trivalentes de fenilo y ciclohexanilo sustituidos o no, los radicales tetravalentes de diaminopolimetileno con un número de grupos metileno ventajosamente comprendido entre 2 y 12 tal como el radical procedente de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), los radicales octovalentes de ciclohexanonilo o de ciclohexadinonilo, y los radicales procedentes de compuestos resultantes de la reacción de polioles tales como glicol, pentaeritritol, sorbitol o manitol con acrilonitrilo.

Así, al menos dos radicales R₂ diferentes se pueden usar en los monómeros de fórmula (II).

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

El número m puede ser, por ejemplo, mayor o igual a 3 y ventajosamente igual a 3 o 4. La función reactiva del compuesto multifuncional representada por el símbolo Z es una función capaz de formar una función amida.

A título de compuesto representativo de un compuesto de fórmula (I), se pueden citar en particular la 2,2,6,6-tetra-(β-carboxietil)-ciclohexanona, el ácido trimésico, la 2,4,6-tri-(ácido aminocaproico)-1,3,5-triazina y la 4-aminoetil-1,8-octanodiamina.

Tales métodos para la obtención de estas poliamidas en estrella se describen en los documentos FR2743077 y FR2779730. Estos métodos conducen a la formación de cadenas macromoleculares en estrella, eventualmente en mezcla con cadenas macromoleculares lineales. Si se utiliza un comonomero de fórmula (III), la reacción de polimerización se lleva a cabo ventajosamente hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico.

Las poliamidas con estructura en estrella se pueden obtener esencialmente mediante mezcla en estado fundido, por ejemplo con ayuda de un dispositivo de extrusión, de una poliamida del tipo de las obtenidas mediante polimerización de lactamas y/o de los aminoácidos y de un monómero de fórmula (I).

Tales métodos de obtención se describen en las patentes EP0682070 y EP0672703.

La mezcla de monómeros en el origen de las cadenas macromoleculares en estrella puede comprender otros compuestos, tales como, por ejemplo, limitadores de cadenas, en particular en el ámbito de la preparación de poliamidas (b) o de catalizadores.

Las poliamidas (a) y (b) pueden ser también, independientemente entre sí, polímeros de tipo árbol estadístico, preferentemente copoliamidas que tienen una estructura de árbol estadístico.

Estas copoliamidas con estructura de árbol estadístico así como su método para obtenerlas se describen en particular en el documento WO99/03909.

Las poliamidas (a) y (b) de la invención también pueden comprender independientemente entre sí unidades hidroxiaromáticas químicamente unidas a la cadena de la poliamida. Para ello, se utiliza un compuesto orgánico hidroxiaromático que es un compuesto que comprende al menos un grupo hidroxilo aromático y al menos una función capaz de unirse químicamente a las funciones ácidas o aminadas de la poliamida, que una vez unida químicamente a la cadena de poliamida, se convierte en un motivo hidroxiaromático. Este compuesto se escoge preferentemente del grupo que comprende el ácido 2-hidroxitereftálico, el ácido 5-hidroxiisoftálico, el ácido 4-hidroxiisoftálico, el ácido 2,5-dihidroxitereftálico, el ácido 4-hidroxifenilacético o el ácido gálico, la L-tirosina, el ácido 4-hidroxifenilacético, el 3,5-diaminofenol, la 5-hidroxi m-xililendiamina, el 3-aminofenol, el 3-amino-4-metilfenol y el ácido 3-hidroxi-5-aminobenzoico.

Las poliamidas de "baja masa" y de "alta masa" de la invención se pueden escoger en particular independientemente entre sí del grupo que comprende las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un ácido dicarboxílico alifático con una diamina alifática o cíclica como, por ejemplo, las representativas de las familias PA 66, PA 6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6, o entre al menos un diácido carboxílico aromático y una diamina alifática o aromática tales como politereftalamidas, poliisofotalamidas, poliaramidas, o sus mezclas y (co)poliamidas. La poliamida de la invención también se puede escoger de las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un aminoácido o lactama sobre sí mismo, pudiendo generarse el aminoácido por apertura hidrolítica de un anillo de lactama como, por ejemplo, las familias referenciadas PA. 6, PA 7, PA 9, PA 10T, PA 11, PA 12, PA 13, o sus mezclas y (co)poliamidas. Las poliamidas de la invención se pueden escoger también del grupo de las poliamidas obtenidas por policondensación de diácido, de diamina y de aminoácido tales como las copoliamidas PA 6,6/6.

Las poliamidas (a) y (b) se pueden escoger en particular, independientemente entre sí, de las familias referenciadas PA 6, PA 7, PA 10, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 9T, PA 10T, PA 4.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 6.66, MXD 6, PA 6TXT, PA 66/6T, PA 66/6I, PA 6T/6I, PA 6T/6I/66, PA 6.6/6.

La composición de la invención puede comprender también copoliamidas derivadas en particular de las poliamidas anteriores, o mezclas de estas poliamidas o copoliamidas a título de poliamida.

Preferiblemente, las poliamidas (a) y (b) se escogen independientemente entre sí de las familias referenciadas PA 66, PA 6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6, PA 6, PA 7, PA 9T, PA 10T, PA 11, PA 12, PA 6T/6I, PA 6T/6I/66, copoliamidas derivadas de las mismas, y sus mezclas.

La composición según la invención tiene preferentemente un contenido total de poliamida que oscila de 85 a 100 % en peso, preferentemente de 95 a 100 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición también puede comprender, según la propiedad final deseada, uno o más otros polímeros, en presencia o no de un agente compatibilizante, tal como, por ejemplo, polietileno, poliestireno, resina ABS, sulfuro de polifenileno, óxido de polifenileno, poliacetal, polisulfona, polietersulfona, polieterimida, polietercetona, resina de polisulfona, resina elastomérica eventualmente funcionalizada, o sus mezclas.

Una composición según la invención puede comprender también todos los aditivos utilizados habitualmente en las composiciones a base de polímero termoplástico y, en particular, utilizados en el método de fabricación de compuestos.

Así, la composición según la invención puede comprender en particular como aditivo al menos un plastificante de tipo oligómero seleccionado entre los oligómeros de éster cíclico, los oligómeros de éter, y sus mezclas. Puede comprender también al menos un antiplastificante de tipo polímero fenólico.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende al mismo tiempo un oligómero tal como se mencionó anteriormente como un polímero fenólico, estando estos dos últimos ventajosamente presentes en una relación en peso de polímero fenólico/oligómero que oscila de 0,25 a 6, preferiblemente de alrededor de 0,75 a 2,75.

En efecto, la adición de estos dos aditivos en la proporción antes mencionada permite ventajosamente reducir aún más la viscosidad en estado fundido de una composición de poliamida.

A título de oligómero particularmente preferido, se pueden citar en particular los oligómeros de poliéster cíclicos tal como el poli(tereftalato de butileno) (PBT) ciclado, o mezclas que lo contienen, tales como la resina CBT 100 comercializada por CYCLICS CORPORATION, por ejemplo.

Preferiblemente, cuando la composición comprende al menos un oligómero como el mencionado anteriormente como aditivo, este último está presente en un contenido que oscila de 1 a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Como polímero fenólico particularmente preferido, se pueden citar en particular las resinas Novolac®.

Preferiblemente, cuando la composición comprende al menos un polímero fenólico como el mencionado anteriormente como aditivo, este último está presente en un contenido que oscila de 1 a 15 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Por supuesto, una composición según la invención también puede comprender otros aditivos.

Se pueden citar en particular a título de ejemplos de aditivos los estabilizadores térmicos, plastificantes, antioxidantes, lubricantes, pigmentos, colorantes, cargas de refuerzo, agentes que modifican la resistencia al impacto, agentes nucleantes, catalizadores, estabilizadores frente a la luz y/o térmicos, antiestáticos, matificantes, aditivos de ayuda al moldeo y otros aditivos convencionales.

En lo que se refiere más particularmente a los agentes modificadores de la resistencia al impacto, se trata generalmente de polímeros de elastómeros. Los agentes modificadores de tenacidad se definen generalmente como aquellos que tienen un módulo de tracción ASTM D-638 inferior a alrededor de 500 MPa. Ejemplos de elastómeros adecuados son etileno-éster acrílico-anhídrido maleico, etileno-propileno-anhídrido maleico, monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) con eventualmente un anhídrido maleico injertado. La concentración en peso de elastómero está ventajosamente comprendida entre 0,1 y 30 % con respecto al peso total de la composición.

Se prefieren en particular los agentes modificadores de impacto que contienen grupos funcionales reactivos con polímeros termoplásticos, en particular con poliamidas. Por ejemplo, se pueden citar los terpolímeros de etileno, éster acrílico y metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y acrilato de éster butílico, copolímeros de etileno, acrilato de n-butilo y metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de estireno-maleimida injertados con anhídrido maleico, copolímeros de estireno-etileno-butileno-estireno modificados con anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo injertados con anhídridos maleicos, copolímeros de acrilonitrilo butadieno-estireno injertados con anhídridos maleicos, y sus versiones hidrogenadas. También se pueden citar agentes de tipo elastómero de silicona (stress relief). La proporción en peso de estos agentes en la composición total está comprendida en particular entre 0,1 y 20 %.

También se pueden utilizar aditivos para mejorar la calidad de las interfaces de las telas de refuerzo de polímero termoplástico. Estos aditivos pueden incorporarse, por ejemplo, a la composición.

Tales aditivos pueden ser, por ejemplo, agentes de acoplamiento tales como los del tipo aminosilanos o clorosilanos, o incluso agentes fluidificantes o humectantes, o sus combinaciones.

Se pueden incorporar cargas de refuerzo a la composición termoplástica. Estas cargas se pueden escoger entre cargas fibrosas, tales como, por ejemplo, fibras cortas de vidrio, o cargas no fibrosas tales como caolín, talco, sílice, mica o wollastonita. Su tamaño está generalmente comprendido entre 0,8 y 15 μm . También se pueden utilizar cargas submicrónicas o incluso nanométricas, solas o en complemento de otras cargas.

Estas cargas y aditivos se añaden preferentemente a la poliamida de "alta masa" antes de realizar la composición termoplástica final por medios habituales adaptados a cada carga o aditivo, tal como, por ejemplo, durante la polimerización o en mezcla en estado fundido.

Las composiciones de la invención se obtienen generalmente mezclando los diferentes constituyentes en caliente, preferiblemente en una extrusora (mono- o bitornillos) equipada con un perfil de tornillo adecuado, a una temperatura suficiente para mantener la matriz termoplástica en un medio fundido. Generalmente, la mezcla obtenida se extruye en forma de alambres que se cortan en trozos para formar gránulos. Los constituyentes de la composición se añaden generalmente juntos. La adición de posibles aditivos se puede llevar a cabo añadiendo estos compuestos a la mezcla de poliamidas (a) y (b) fundidas, preferentemente en la poliamida de alta masa (a).

MÉTODO

Como se desprende de lo anterior, según uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a un método de fabricación de un artículo compuesto que comprende al menos una etapa de impregnación de una tela de refuerzo con una composición según la invención en estado fundido.

Por tela se entiende una superficie textil de hilos o de fibras eventualmente unidos mediante cualquier método, tal como, en particular, pegado, fieltado, trenzado, tejido, tricotado. Estas telas también se denominan entramados fibrosos o filamentosos.

Por hilo, se entiende un monofilamento, un hilo multifilamento continuo, un hilo de fibras, obtenido a partir de un único tipo de fibra o de varios tipos de fibras en una mezcla íntima. El hilo en continuo también puede obtenerse ensamblando varios hilos multifilamentos.

Por fibra, se entiende un filamento o un conjunto de filamentos cortados, rotos o convertidos.

Los hilos y/o fibras de refuerzo según la invención se escogen preferentemente entre hilos y/o fibras de carbono, de vidrio, de aramidas, de poliimidas, de lino, de cáñamo, de sisal, de crin, de yute, de kenaf y/o de sus mezclas.

La etapa de impregnar la composición termoplástica de la invención y la tela de refuerzo se puede llevar a cabo de diversas maneras, según diversos métodos posibles. Es perfectamente posible proceder a impregnar una o varias telas de refuerzo.

Como ejemplos de métodos adecuados para la presente invención, se pueden citar en particular los métodos de moldeo, tales como moldeo por inyección, pultrusión, como por ejemplo pultrusión-inyección.

Cuando la composición termoplástica de la invención tiene una viscosidad superior a 30 Pa.s, o incluso a 50 Pa.s, la fabricación de materiales compuestos sólo se puede llevar a cabo mediante métodos denominados indirectos, es decir en los que la tela y la composición termoplástica se asocian previamente antes de llevar a cabo la etapa de impregnar la tela de refuerzo.

5 Como ejemplo de tal método, se puede citar en particular el método de consolidación en una prensa en caliente (film stacking), seguido de una etapa de conformación como el estampado, con eventualmente una etapa final de sobremoldeado.

10 Cuando la composición termoplástica de la invención tiene una viscosidad baja, es decir menor o igual a 50 Pa.s, o incluso 30 Pa.s, además de los métodos denominados indirectos como los mencionados anteriormente, se puede utilizar también en métodos directos, es decir utilizándola directamente en estado fundido, como el moldeo por inyección (LCM) y la pultrusión, en particular por inyección.

15 Para este tipo de composiciones, se prefieren los métodos directos.

20 Como método de moldeo por inyección, se puede citar, por ejemplo, el método de moldeo por transferencia de resina (RTM). Este método comprende la inyección de la composición termoplástica fundida en un molde cerrado que comprende al menos una o más telas de refuerzo. El interior del molde puede estar a una temperatura de más o menos 50°C con respecto a la temperatura de fusión de la composición termoplástica. Se puede proceder entonces a enfriar el molde y el artículo obtenido, para finalmente recuperar dicho artículo. Este método se puede llevar a cabo bajo presión.

25 En una variante de este método, denominado método C-RTM, también denominado inyección por compresión, se puede usar en la presente invención. Se diferencia del método RTM en que el entrehierro del molde se abre ligeramente durante la inyección de la composición en estado fundido. Se consolida y dimensiona entonces la pieza cerrando el molde bajo presión.

30 Después de la impregnación de la tela de refuerzo con poliamida, el artículo se obtiene por solidificación de la matriz. Ventajosamente, el enfriamiento se puede llevar a cabo rápidamente de manera a evitar una cristalización significativa de la poliamida, en particular para mantener las propiedades del artículo. El enfriamiento se puede llevar a cabo en particular en menos de 5 minutos, más preferentemente en menos de un minuto. El molde se puede enfriar, por ejemplo, mediante un circuito de fluido frío. También es posible transferir el artículo compuesto a un molde frío, eventualmente bajo presión.

35 Como se ha mencionado anteriormente, cuando la viscosidad de la composición termoplástica es menor o igual a 30 Pa.s, el artículo compuesto de la invención puede producirse ventajosamente mediante pultrusión.

40 Preferiblemente, tal método de pultrusión se lleva a cabo mediante inyección, lo que corresponde entonces a un método de pultrusión-inyección.

La técnica de pultrusión consiste en pasar uno o más hilos y fibras en continuo a través de una matriz calentada para impregnarlos con una resina termoplástica fundida para obtener un alambre o un artículo acabado o semiacabado.

45 En el método de pultrusión-inyección, el polímero fundido se inyecta a nivel de la boquilla calentada con el fin de impregnar la tela de refuerzo también introducida en esta boquilla.

ARTÍCULO

50 La presente invención también se refiere a un artículo que se puede obtener mediante el método de la invención. El artículo puede ser en particular un artículo compuesto a base de poliamida que comprende una tela de refuerzo.

55 Los artículos según la invención contienen preferentemente entre 25 y 70 % en volumen, en particular entre 45 y 65 % en volumen de tela de refuerzo con respecto al volumen total. Los artículos compuestos tienen preferentemente, para un porcentaje de refuerzo de 50 % en volumen, una tensión de ruptura superior a 450 MPa y un módulo elástico superior a 20 GPa en el caso, por ejemplo, de refuerzo de vidrio (para un porcentaje de huecos típicamente comprendido entre 0 y 2 %). Los artículos de la invención pueden ser artículos acabados o semiacabados que también pueden denominarse preimpregnados (pre-pregs). Por ejemplo, se puede proceder al termoconformado de los artículos compuestos en forma de placas para darles una forma definida después del enfriamiento. La invención se refiere así a artículos compuestos que pueden obtenerse mediante el método según la presente invención.

60 Los artículos de la invención pueden ser, en particular, perfiles, cuando el método de fabricación utilizado es un método de pultrusión.

65 Los artículos de la invención también pueden ser estructuras de tipo sándwich que tienen un núcleo insertado entre dos revestimientos. Los compuestos de la invención se pueden utilizar para formar las capas externas, combinándolas

con un núcleo tipo panal o tipo espuma. Las capas se pueden ensamblar mediante pegamento químico o térmico. Las estructuras compuestas según la invención se pueden utilizar en numerosos campos, tales como, por ejemplo, la aeronáutica, la automoción, la energía, la industria eléctrica, la industria del deporte y el ocio. Estas estructuras se pueden utilizar para fabricar artículos deportivos tales como esquís o para fabricar diversas superficies tales como suelos especiales, tabiques, carrocerías de vehículos, o carteles publicitarios. En aeronáutica, estas estructuras se utilizan en particular a nivel de los carenados (fuselaje, ala, empenaje). En automóviles, se utilizan, por ejemplo, a nivel del suelo, de soportes tales como bloques delanteros y traseros, o incluso a nivel de piezas estructurales.

En la descripción y en los ejemplos siguientes, a menos que se indique lo contrario, los porcentajes son porcentajes en peso, y los intervalos de valores indicados como "entre... y..." incluyen los límites superior e inferior especificados.

Los ejemplos que siguen se presentan a modo de ilustración y no de limitación del campo de la invención.

EJEMPLOS

Protocolos y procedimientos

Las viscosidades en estado fundido de las poliamidas utilizadas se midieron usando un reómetro RDA3 de Rheometrics (reómetro que comprende un dispositivo cono-placa de 25 mm) según el protocolo de medida mencionado anteriormente, a una temperatura de 280°C.

Las masas moleculares de las poliamidas se obtuvieron midiendo la cromatografía sobre gel permeable (Gel Permeation Chromatography GPC), también denominada cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). Las medidas GPC de PA66 se lleva a cabo en el diclorometano (disolvente y eluyente), después de la modificación química de la poliamida para solubilizarla. Se utiliza un detector de UV ya que la poliamida modificada químicamente tiene un cromóforo de UV. El cálculo de la distribución de masas así como de las masas promedio Mn y Mw se lleva a cabo en equivalentes de poliestireno, después de la calibración mediante patrones comerciales. Las medidas de masas absoluta se llevan a cabo mediante detección viscosimétrica. Mn y el Mw se pueden calcular a partir de la distribución completa o después del truncamiento de las masas bajas si no se desea tener en cuenta la contribución de los oligómeros cíclicos.

Ejemplo 1: composiciones termoplásticas a base de PA66

Se preparan composiciones según la invención o comparativas a base de una poliamida del tipo PA66 STABAMID® 22FE1, o de una poliamida del tipo PA66 STABAMID® 26AE1 ambas comercializadas por SOLVAY, como poliamida (a) de la que se busca reducir la viscosidad.

La poliamida PA66 STABAMID® 22FE1 considerada sola en la composición de control 1 tiene una temperatura de fusión de 260°C, una viscosidad en estado fundido de alrededor de 68 Pa.s, y una masa molecular promedio en número Mn de 8500 g/mol.

La poliamida PA66 STABAMID® 26AE1 considerada sola en la composición de control 2 tiene una temperatura de fusión de 262°C, una viscosidad en estado fundido de alrededor de 500 Pa.s, y una masa molecular promedio en número Mn de 20400 g/mol.

Las composiciones 1 a 9 se complementaron respectivamente con un compuesto adicional destinado a mejorar su fluidez en estado fundido.

Estos compuestos son:

- bien un plastificante, a saber poli(tereftalato de butileno) ciclado (CBT 100 comercializado por CYCLICS CORPORATION) (composiciones comparativas 1, 2 y 7);
- bien una poliamida PA66 no evolutiva, denominada de "baja masa" denominada SHF51 (composiciones 5, 6 y 9);
- o bien un polifeniléneter PPE (grado SA120 de Sabic, que tiene una masa molecular de Mn de 2300 g/mol) (composiciones comparativas 3, 4 y 8);

en los contenidos en masa indicados en la Tabla 1 a continuación.

La poliamida PA66 SHF51 de "baja masa" tiene una temperatura de fusión de 262°C, una masa molecular promedio en número Mn de 8650 g/mol (truncamiento 300 g/mol), una masa molecular promedio en peso Mw de 14600 g/mol, una viscosidad en fundido de alrededor de 6 Pa.s, y un índice de viscosidad IV de 52,5 ml/g (determinado en ácido fórmico a partir de ISO 307).

Se obtiene por adición en polimerización de ácido acético y tiene un contenido de GTA igual a 64,5 meq/kg, un contenido de GTC igual a 62 meq/kg y un contenido de GTB igual a 198 meq/kg.

5 La poliamida PA66 SHF51 se sintetiza según un método de síntesis de poliamida 66 estándar seguido de una etapa de acabado que dura 15 minutos. El producto fundido se extruye entonces a través de la válvula de colada y se recoge sobre una placa metálica sobre la que cristaliza. La poliamida cristalizada se tritura y después se seca para obtener finalmente un polvo listo para su uso.

10 Las composiciones de la Tabla 1 a continuación se obtienen mezclando en estado fundido los diferentes constituyentes mediante extrusión usando un Microcompounder bitornillo (DSM) en lotes: velocidad 100 rpm, tiempo de estancia de 4 minutos, a 280°C, bajo barrido con nitrógeno.

La viscosidad de las composiciones se mide según el mismo protocolo que para las poliamidas.

15 Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	PA66 22FE1 (en % en peso)	PA66 26AE1 (en % en peso)	CBT 100 (en % en peso)	PA66 SHF51 (en % en peso)	PPE (en % en peso)	Viscosidad (en Pa.s)
Control 1	100	0	0	0	0	68
Composición 1 (fuera de la invención)	96	0	4	0	0	30
Composición 2 (fuera de la invención)	80	0	20	0	0	45
Composición 3 (fuera de la invención)	95	0	0	0	5	70
Composición 4 (fuera de la invención)	90	0	0	0	10	70
Composición 5 (conforme)	90	0	0	10	0	22
Composición 6 (conforme)	95	0	0	5	0	28
Control 2	0	100	0	0	0	500
Composición 7 (fuera de la invención)	0	96	4	0	0	500
Composición 8 (fuera de la invención)	0	90	0	0	10	700
Composición 9 (conforme)	0	90	0	10	0	200

20 Estos resultados ponen de relieve que la utilización de un polímero (b) no evolutivo compatible con una poliamida (a) permite reducir significativamente la viscosidad de esta última.

25 En efecto, la tabla anterior muestra que la presencia de 5 a 10 % en peso de poliamida PA66 SHF51 permite reducir la viscosidad de la poliamida PA66 22FE1 o de la poliamida PA66 26AE1 de alrededor de 60 a 70 % (véanse las composiciones 5, 6 y 9). Cabe señalar además que la viscosidad de estas composiciones que comprenden la poliamida PA66 SHF51 permanece estable incluso después de permanecer en estado fundido durante al menos 15 minutos, o incluso al menos 30 minutos (bajo nitrógeno), lo que demuestra la ausencia de reacción (condensación) entre los dos polímeros.

Por el contrario, la adición de un polímero tal como el polímero termoplástico PPE de baja masa no permite fluidizar tal poliamida (véanse las composiciones 1 a 4, 7 y 8). El plastificante CBT100 permite reducir significativamente la viscosidad de la composición, pero de forma inestable (aumento con el tiempo del nivel de viscosidad).

5 **Ejemplo 2: Efecto de las condiciones de mezcla sobre el comportamiento de la composición termoplástica con fluidez mejorada**

10 Se realizaron ensayos mezclando en extrusión con diferentes tiempos de estancia en estado fundido para confirmar la fluidez mejorada de las composiciones termoplásticas que comprenden al menos una mezcla de poliamida de diferente masa molecular.

15 Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una extrusora bitornillo Leistritz tipo ZSE 18 MAAX (diámetro del tornillo 18 mm, longitud 44D). Las condiciones de caudal de material (kg/h) y de velocidad de rotación de los tornillos (rpm) se definieron a fin de obtener un tiempo de estancia que varía entre 30 segundos y 105 segundos. Un tiempo de estancia promedio para la fabricación de un polímero formulado (compuesto) es típicamente del orden de 1 minuto.

Los polímeros utilizados son PA66 26AE2 y PA66 SHF51 (descritos anteriormente).

20 La poliamida PA66 STABAMID® 26AE2 comercializada por SOLVAY, considerada sola, tiene una temperatura de fusión de 261°C antes de la extrusión, una viscosidad en fundido de alrededor de 425 Pa.s ($T = 280^{\circ}\text{C}$ y 10 rad), y una masa molecular media en número M_n de 18255 g/mol (truncamiento 5000 g/mol).

25 Los ensayos realizadas consideraron una única composición a base de una mezcla 80 % 26AE2 + 20 % SHF51 (% peso) con diferentes tiempos de estancia TDS que van desde 30 segundos hasta 105 segundos en función del caudal de material Q (kg/h) y de la velocidad de rotación de la extrusora n (rpm). Los polímeros se utilizan en forma de gránulos, en estado seco (secado 12 h, 100°C a vacío).

30 La viscosidad de las composiciones se mide a 280°C usando un reómetro ARES con un barrido de frecuencia desde altas hacia bajas frecuencias. El valor de la viscosidad se toma en 10 rad después del secado a vacío a 110°C .

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2: efecto de las condiciones de mezcla (composiciones termoplásticas basadas en PA66)

	Caudal Q (kg/h)	Velocidad n (rpm)	Q/n	Tiempo de estancia de TDS (s)	Viscosidad (Pa.s)	GTC meq/kg	GTA meq/kg	IV ml/g
Control 1 (26AE2)	6	700	0,009	45 (control)	420	-	-	135
Control 2 (SHF51)	6	700	0,009	45 (control)	5	-	-	51
Ensayo 1	3	300	0,01	105	175	73,7	41,8	116,4
Ensayo 2	3	700	0,004	90	177	72,1	41,5	114,7
Ensayo 3	3	1100	0,003	75	155	70,3	44,2	112,8
Ensayo 4	6	300	0,02	50	150	74,3	42,7	115,0
Ensayo 5	6	700	0,009	45	153	74,5	42,8	114,0
Ensayo 6	6	1100	0,005	40	135	73,3	44,3	110,5
Ensayo 7	9	300	0,003	30	138	75,4	42,3	113,6
Ensayo 8	9	700	0,013	30	140	79,0	45,0	115,3
Ensayo 9	9	1100	0,008	30	200	75,7	42,3	112,5

35 Estos resultados muestran que la utilización de un polímero (b) no evolutivo de masa reducida con una poliamida (a) de masa superior permite reducir significativamente la viscosidad de esta última; el nivel de viscosidad obtenido depende muy ligeramente del tiempo de estancia en la extrusora.

40 También cabe señalar que las viscosidades de la composición que comprende la poliamida PA66 SHF51 permanecen estables incluso después de permanecer en estado fundido en el reómetro durante 15 minutos (bajo nitrógeno).

Además, se llevaron a cabo en las composiciones obtenidas dosificaciones en grupos terminales amina y ácido de la poliamida.

5 La medida se lleva a cabo mediante dosificación potenciométrica de vuelta de los grupos terminales aminados y carboxílicos de la poliamida. Todas las funciones se alcalinizan mediante la adición de 8 ml de hidróxido de tetrabutilamonio al 0,05 N y después se dosifican con ácido clorhídrico al 0,05 N en metanol. Disolvente de disolución a base de una mezcla de TFE (Solvay) 77 % y cloroformo (Normapur) 23 %.

10 La cadena potenciométrica se valida en un control (ácido aminocaproico 7470 < GTC y GTA < 7650 en meq/kg). Las medidas se llevan a cabo en un conjunto potenciométrico Metrohm.

Las medidas realizadas en las muestras resultantes de los ensayos 1 a 9 (Tabla 2) muestran que la suma de GT es relativamente estable con el tiempo de estancia TDS (teniendo en cuenta la precisión de las medidas).

15 También se llevaron a cabo medidas del índice de viscosidad IV (según la norma ISO 307): los resultados obtenidos muestran que IV es relativamente estable con el tiempo de estancia TDS (teniendo en cuenta la precisión de las medidas).

20 **Ejemplo 3: Propiedades mecánicas de una composición a base de una mezcla de poliamidas - Aguante a la ruptura K1c**

Se preparó una composición a base de poliamida PA66 22FE1 (descrita anteriormente) y PA66SHF51 (descrita anteriormente) mezclando en una extrusora bitornillo: mezcla 65 % 22FE1 + 35 % SHF51 (% en peso).

25 Se inyectaron alambres a partir de los gránulos obtenidos con la extrusora, con el fin de obtener muestras para ensayos mecánicos.

30 Una propiedad crítica con respecto a las masas moleculares de los polímeros es la resistencia al agrietamiento, denominada tenacidad a la ruptura. En modo de apertura (modo I), la resistencia al agrietamiento o tenacidad está representada por el factor crítico de intensidad de tensión K1c (o energía G1c).

Las medidas se llevan a cabo según la norma ISO 13586: realización de una muesca a nivel de las muestras, después ensayos mecánicos de tipo flexión de 3 puntos en estado seco (RH = 0) (secado 12 h, 100°C a vacío).

35 Los valores obtenidos se reportan en la siguiente Tabla 3 a continuación.

Tabla 3: propiedades mecánicas (composiciones termoplásticas basadas en PA66)

	Viscosidad (Pa.s)	Módulo E (GPa)	Tenacidad K1c (MPa.m ^{1/2})
Control 1 (22FE1)	70	3,8	3,5
Control 2 (SHF51)	5	3,75	1,6
Composición 65/35	20	3,8	3,5

40 Estos resultados muestran que si bien la utilización de un polímero de "baja masa" no es evolutivo compatible con una poliamida de "alta masa" permite reducir significativamente la viscosidad de esta última, no modifica sin embargo ciertas propiedades en estado sólido como el módulo elástico E o la tenacidad a la ruptura (K1c o Gc). La presencia de polímero de "baja masa" en una proporción reducida permite obtener una fluidez significativamente mejorada manteniendo al mismo tiempo buenas prestaciones mecánicas proporcionadas esencialmente por el polímero de "alta masa". De este modo, es posible obtener un buen compromiso entre fluidez/tenacidad a la ruptura (Gc).

Ejemplo 4: Comportamiento a la humectación de una composición a base de mezcla de poliamida - Interfaz polímero/vidrio.

50 Se preparó una composición a base de poliamida PA66 22FE1 (descrita anteriormente) y PA66SHF51 (descrita anteriormente) mezclando en una extrusora bitornillo: mezcla 70 % 22FE1 + 30 % SHF51 (% en peso).

Los gránulos obtenidos se secaron durante 12 h a 100°C a vacío.

55 Se midió la humectación en estado fundido para PA66 22FE1, PA66 SHF51 y la composición 70/30. Se prepararon portaobjetos de vidrio: limpieza/desengrasado de la superficie mediante un tratamiento con alcohol/acetona y después activación de la superficie (silanoles SiOH) mediante un tratamiento con una disolución de H₂O₂ (30 %)/H₂SO₄ (70 %).

La humectación del polímero en estado fundido se mide a través del ángulo θ obtenido por un gránulo depositado sobre un portaobjetos de vidrio y llevado a 290°C. Las medidas se llevaron a cabo en temperatura con un tensiómetro Kruss DSA100, bajo argón.

- 5 Los valores obtenidos después de un tiempo de estabilización de 150 segundos se dan en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4: humectación en caliente (composiciones termoplásticas basadas en PA66)

	Viscosidad (Pa.s)	Ángulo θ (°)
Control 1 (22FE1)	70	72
Control 2 (SHF51)	5	64
Composición 70/30	22	51

- 10 Estos resultados muestran que si la utilización de un polímero de "baja masa" no evolutivo compatible con una poliamida de "alta masa" permite reducir significativamente la viscosidad de esta última, también permite mejorar significativamente la humectación con respecto a una superficie de vidrio. Por lo tanto, es posible obtener interfaces de buena calidad con estas composiciones.

15 **Ejemplo 5: Preparación de un compuesto con tejido equilibrado (satén)**

La composición termoplástica 5 del Ejemplo 1 (Tabla 1) se usa en este ejemplo para la preparación de un compuesto.

- 20 La tela de refuerzo utilizada es un tejido de fibra de vidrio satinado 8 que tiene un gramaje de 500 g/m².

La composición termoplástica considerada se utiliza en forma de polvo. Los polvos se obtienen mediante trituración criogénica, en hielo seco o bien en nitrógeno líquido.

- 25 La realización de las piezas compuestas se lleva a cabo mediante una prensa hidráulica con placas dobles controladas en temperatura Schwabenthan (Polystat 300A): placas calentadoras (resistencias calefactoras) y placas enfriadas (circulación de agua). Se utiliza un molde metálico con una huella de 150 mm x 150 mm o 200 mm x 300 mm.

- 30 Para realizar un compuesto que contiene 60 % en volumen de fibras de vidrio con un gramaje de 500 g/m², se introduce un marco metálico entre las placas en el que se coloca una preforma que consiste en un apilamiento alternado que comprende 6 láminas de tejido de vidrio y entre cada una un polvo distribuido uniformemente, siendo las dos capas exteriores láminas de tejido de vidrio.

- 35 Primero se eleva la temperatura de las placas de prensa a 275°C (en el caso de PA66) antes de introducir la preforma. A esta temperatura, la presión se aplica entre 1 y 20 bar y se mantiene en este valor; se puede llevar a cabo eventualmente degasificaciones. El conjunto se mantiene a la misma temperatura y presión, sin degasificar, durante un tiempo suficiente para tener una buena impregnación (estabilización de la presión y de la distancia entre placas). Se transfiere entonces el molde al dispositivo de placas enfriados y se mantiene a una presión comprendida entre 1 y 5 bar durante un período inferior a 5 minutos.

- 40 La duración del ciclo es superior a 10 minutos para viscosidades superiores a 250 Pa.s; se reduce a alrededor de 10 minutos para viscosidades entre 250 y 70 Pa.s; finalmente, para viscosidades bajas (inferiores a 50 Pa.s), la duración del ciclo pasa a ser inferior a 5 minutos.

- 45 Las piezas compuestas así obtenidas tienen unas dimensiones de 150 mm x 150 mm o 200 mm x 300 mm y un grosor de alrededor de 2 mm.

- 50 La presencia de polímero de "baja masa" en una pequeña proporción permite obtener una fluidez significativamente mejorada manteniendo al mismo tiempo buenos rendimientos mecánicos que son proporcionados esencialmente por el polímero de masa más elevada. De este modo, es posible obtener un buen compromiso entre fluidez/tenacidad a la ruptura (Gc).

- Además, la presencia de polímero de baja masa proporciona a la composición una excelente humectabilidad en caliente sobre el tejido (tejido caliente). Esto permite contribuir a obtener un buen nivel de cohesión interfacial entre el polímero y las fibras del refuerzo.

- 55 La muy baja viscosidad de las composiciones termoplásticas según la invención permite así una excelente consolidación (porcentaje de huecos: 0,1 %), para un porcentaje en volumen de fibra de 60 % y un tiempo de ciclo corto (menos de 5 minutos).

El porcentaje de huecos se mide pesando (Norma ASTM D2734-94) y eventualmente se controla mediante observación con microscopía electrónica de barrido (MEB) para porcentajes bajos.

El tiempo del ciclo corresponde al tiempo total entre el calentamiento del molde y el enfriamiento bajo presión.

Ejemplo 6: Preparación de un composite con refuerzo de tipo unidireccional tejido.

Se llevo a cabo una mezcla de polímero de poliamida PA66 STABAMID 22FE1 (descrita anteriormente) y PA66 SHF51 de "baja masa" (descrita anteriormente) usando una extrusora bitornillo Leistritz tipo ZSE 18 MAAX (diámetro de tornillo 18 mm, longitud 44D), y condiciones de caudal de material (kg/h) y velocidad de rotación del tornillo (rpm) que llevan a un tiempo de estancia inferior a 1 min. El porcentaje utilizado es 70 % PA66 22FE1 y 30 % PA66 SHF51.

La composición termoplástica así obtenida se utiliza en este ejemplo para la preparación de una placa compuesta (laminada).

La tela de refuerzo utilizada es un tejido de fibra de vidrio unidireccional tejido de alto módulo, constituido de mecha de 0° (urdimbre: 1200 tex), de un hilo espaciador de urdimbre (136 tex) y de un hilo de 90° (trama: 70 tex) con una distancia entre hilos de trama de 5 mm y que tiene un gramaje total de 520 g/m².

La composición termoplástica considerada se utiliza en forma de polvo. Los polvos se obtienen mediante trituration criogénica, en hielo seco o bien en nitrógeno líquido, y después se secan (RH = 0).

La realización de las piezas compuestas se lleva a cabo mediante una prensa hidráulica con placas controladas en temperatura Pinette Emidecau (PEI Lab 600 kN): placas calentadas (resistencias calefactoras) / enfriadas (circulación aire-agua) de manera controlada. Se utiliza un molde metálico con una huella de 450 mm x 500 mm de dimensiones.

Para realizar un compuesto que contiene 55 % en volumen de fibras de vidrio con un gramaje de 500 g/m², se introduce un marco metálico entre las placas en el que se coloca una preforma que consiste en un apilamiento alternado que comprende 8 pliegues de tejido de vidrio y entre cada una un polvo distribuido uniformemente. El número de pliegues se adapta a fin de hacer variar el porcentaje de fibras: 45 %, 50 % y 55 % en vol.

Primero se eleva la temperatura de las placas de la prensa a 265°C antes de introducir la preforma. A esta temperatura, la presión se aplica gradualmente de manera controlada entre 1 y 3,5 bar y se mantiene en este valor mientras la temperatura se lleva de manera controlada a 280°C. El conjunto se mantiene a la misma temperatura y presión, sin desgasificar, durante 2 min 30 segundos a fin de tener una buena impregnación (estabilización de la presión y de la distancia entre placas). El conjunto bajo presión se enfría entonces a 5°C/min y después a 20°C/min. hasta una temperatura de 80°C para el desmolde.

Las piezas compuestas así obtenidas tienen una dimensión de 500 x 450 mm y un grosor de alrededor de 3,4 mm.

La muy baja viscosidad de la composición termoplástica según la invención permite obtener una excelente consolidación (porcentaje de huecos: 0,1 %), para un porcentaje en volumen de fibra de 55 % y un tiempo de ciclo corto (menos de 4 minutos).

A título de comparación (Control), se llevaron a cabo placas compuestas con el mismo protocolo utilizando el polímero PA66 22FE1.

Las propiedades mecánicas se miden sobre muestras cortadas en las placas, correspondiendo el eje 0° a la dirección de las hebras de urdimbre de los unidireccionales tejidos HM, según la norma NF EN ISO 5274. La relación de huecos (densidad) se mide según la norma ASTM D2734-94.

El porcentaje de fibra efectivo se midió mediante calcinación: es de 54 % en vol. para 55 % de objetivo, 48 % en vol. para 50 % de objetivo, y 43 % en vol. para 45 % de objetivo.

Los valores obtenidos se reportan en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5: rendimientos mecánicos de compuestos laminados basados en composiciones termoplásticas (PA66)

	Porcentaje de fibras: 43 % en vol.		Porcentaje de fibras: 48 % en vol.		Porcentaje de fibras: 54 % en vol.	
	Módulo E (GPa)	Tensión de ruptura (MPa)	Módulo E (GPa)	Tensión de ruptura (MPa)	Módulo E (GPa)	Tensión de ruptura (MPa)
Compuesto control (base 22FE1)	32,5	515	38	580	42	635
Compuesto según la invención (base de la Composición 70/30)	33,5	620	39,1	650	42,9	705

- 5 Estos resultados muestran que el uso de un polímero de "baja masa" no evolutivo compatible con una poliamida de "alta masa" permite mejorar sustancialmente las propiedades de los compuestos laminados con respecto al uso de poliamida de "alta masa" sola. Esta ganancia de propiedad está ligada a una mejor impregnación de los refuerzos y a una mejor calidad de la interfaz.

REIVINDICACIONES

1. Composición termoplástica con fluidez mejorada en estado fundido, útil para impregnar una tela de refuerzo en la fabricación de un artículo compuesto, que comprende al menos:
 - (a) una poliamida que tiene una viscosidad en estado fundido que oscila de 50 a 2000 Pa.s, y
 - (b) una poliamida no evolutiva que tiene una viscosidad en estado fundido inferior a la de dicha poliamida (a) en estado fundido, que oscila de 1 a 20 Pa.s, y que tiene una masa molecular promedio en número Mn, determinada mediante cromatografía en gel permeable (GPC), expresada en masa absoluta a partir de la totalidad de la distribución de masas, menor que la de dicha poliamida (a),
 permaneciendo dicha poliamida no evolutiva inerte en estado fundido, es decir, no estando esencialmente sometida a un fenómeno de polimerización ni de condensación con los otros compuestos de la composición termoplástica, en particular con dicha poliamida (a), de manera que el valor de la viscosidad estabilizada de la composición termoplástica en estado fundido varía como máximo de 25 %, o incluso como máximo de 20 %, preferentemente como máximo de 10 %, preferentemente como máximo de 5 %, más preferentemente como máximo de 2 %, con respecto a su valor inicial, durante un período de al menos 15 minutos, preferiblemente al menos 30 minutos, a temperatura y presión constantes bajo una atmósfera inerte;
 teniendo dicha composición una viscosidad en estado fundido, estabilizada a un valor inferior a la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a), determinándose la viscosidad en estado fundido según el protocolo descrito en la descripción,
 teniendo dicha poliamida (b):
 - una concentración en grupos terminales aminados (GTA) y/o en grupos terminales carboxílicos (GTC) menor o igual a 20 meq/kg, o
 - una concentración en grupos terminales aminados (GTA), mayor o igual a 25 meq/kg; una concentración en grupos terminales ácidos (GTC), mayor o igual a 25 meq/kg; y una concentración en grupos terminales bloqueados (GTB), mayor o igual a 25 meq/kg tal que dicha poliamida (b) no es evolutiva debido a la presencia de dichos grupos terminales bloqueados;
 - las concentraciones en grupos terminales aminados (GTA) y en grupos terminales carboxílicos (GTC) se determinan mediante dosificación potenciométrica después de la disolución completa de la poliamida, por ejemplo en trifluoroetanol, y de la adición de una base fuerte en exceso, después de la valoración de las especies básicas mediante una disolución acuosa de ácido fuerte; calculándose la concentración en grupos terminales bloqueados mediante la relación entre la cantidad molar de limitador de cadena añadido y la masa de poliamida producida; comprendiendo dicha composición de 70 a 95 % en peso de poliamida (a) y de 5 a 30 % en peso de poliamida (b), con respecto al peso total de la composición.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el contenido en poliamida (b) es de 5 a 20 % en peso, y más preferentemente de 5 a 12 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las poliamidas (a) y (b) derivan de la misma poliamida, siendo el punto de fusión de la poliamida (b) preferentemente menor o igual al de la poliamida (a).
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 50 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a), preferiblemente inferior a 30 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a), en particular inferior a 25 % de la viscosidad en estado fundido de dicha poliamida (a).
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una viscosidad en estado fundido que evoluciona, y en particular aumenta, como máximo de 25 %, o incluso como máximo de 20 %, preferiblemente como máximo de 10 %, preferiblemente como máximo de 5 %, más preferiblemente como máximo de 2 %, ventajosamente como máximo de 1 % con respecto a su valor inicial durante un período de al menos 15 minutos, preferiblemente al menos 30 minutos a temperatura y presión constantes bajo atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha poliamida (b) tiene una concentración en grupos terminales aminados (GTA) y/o en grupos terminales carboxílicos (GTC) menor o igual a 15 meq/kg, en particular menor o igual a 10 meq/kg, incluso más preferiblemente menor o igual a 5 meq/kg, muy particularmente igual a 0 meq/kg.
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, teniendo dicha poliamida (b) una masa molecular promedio en número Mn, determinada mediante cromatografía por permeación en gel (GPC), comprendida entre 5000 y 8500 g/mol.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, teniendo dicha poliamida (a) una viscosidad en estado fundido que oscila entre 60 y 800 Pa.s.
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dichas poliamidas (a) y (b) se escogen independientemente entre sí entre las poliamidas que derivan de la policondensación de al menos un diácido

carboxílico alifático con una diamina alifática o cíclicas, las poliamidas por policondensación de al menos un diácido carboxílico aromático y una diamina alifática o aromática, las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un aminoácido o lactama sobre sí misma, o sus mezclas y (co)poliamidas, y preferiblemente dichas poliamidas (a) y (b) se escogen independientemente entre sí entre las familias referenciadas PA 66, PA 6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6, PA 6, PA 7, PA 9T, PA 10T, PA 11, PA 12, PA 6T/6I, PA 6T/6I/66, las copoliamidas derivadas de la misma, y sus mezclas.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dichas poliamidas (a) y (b) independientemente entre sí unidades hidroxiaromáticas unidas químicamente a la cadena de la poliamida.

11. Procedimiento para fabricar un artículo compuesto que comprende al menos una etapa de impregnación de una tela de refuerzo con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en estado fundido.

12. Artículo compuesto obtenido mediante el método según la reivindicación 11.

13. Uso de una poliamida (b) no evolutiva, a título de aditivo fluidificante en una composición en estado fundido útil para la impregnación de una tela de refuerzo en la fabricación de un artículo compuesto, que comprende una poliamida (a) que tiene una viscosidad en estado fundido que oscila de 50 a 2000 Pa.s,

teniendo dicha poliamida (b) una viscosidad en estado fundido inferior a la de dicha poliamida (a) en estado fundido, que oscila de 1 a 20 Pa.s, y una masa molecular promedio en número Mn, determinada mediante cromatografía por permeación de gel (GPC), expresada en masa absoluta a partir de la totalidad de la distribución de masas, menor que la de dicha poliamida (a),

permaneciendo dicha poliamida no evolutiva inerte en estado fundido, es decir, no estando esencialmente sometida a un fenómeno de polimerización ni de condensación con los otros compuestos de la composición termoplástica, en particular con dicha poliamida (a), de manera que el valor de la viscosidad estabilizada de la composición termoplástica en estado fundido varía como máximo de 25 %, o incluso como máximo de 20 %, preferentemente como máximo de 10 %, preferentemente como máximo de 5 %, más preferentemente como máximo de 2 %, con respecto a su valor inicial, durante un período de al menos 15 minutos, a temperatura y presión constantes bajo una atmósfera inerte; determinándose la viscosidad en estado fundido según el protocolo descrito en la descripción;

teniendo dicha poliamida (b):

- una concentración en grupos terminales aminados (GTA) y/o en grupos terminales carboxílicos (GTC) menor o igual a 20 meq/kg, o

- una concentración en grupos terminales aminados (GTA) mayor o igual a 25 meq/kg; una concentración en grupos terminales ácidos (GTC) mayor o igual a 25 meq/kg; y una concentración en grupos terminales bloqueados (GTB), mayor o igual a 25 meq/kg tal que dicha poliamida (b) no es evolutiva debido a la presencia de dichos grupos terminales bloqueados;

las concentraciones en grupos terminales aminados (GTA) y en grupos terminales carboxílicos (GTC) se determinan mediante dosificación potenciométrica después de la disolución completa de la poliamida, por ejemplo en trifluoroetanol, y de la adición de una base fuerte en exceso, después de la valoración de las especies básicas mediante una disolución acuosa de ácido fuerte;

calculándose la concentración de grupos terminales bloqueados mediante la relación entre la cantidad molar de limitador de cadena añadido y la masa de poliamida producida;

comprendiendo dicha composición de 70 a 95 % en peso de poliamida (a) y de 5 a 30 % en peso de poliamida (b), con respecto al peso total de dicha composición.