

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 903**

51 Int. Cl.:

**C08L 77/10** (2006.01)

**C08J 5/04** (2006.01)

**C08K 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2011 E 11849893 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2615139**

54 Título: **Material compuesto a base de resina de poliamida y método para producirlo**

30 Prioridad:

**12.04.2011 JP 2011087830**

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

**03.06.2016**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(100.0%)  
5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**MITADERA JUN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 572 903 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**

Material compuesto a base de resina de poliamida y método para producirlo

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un material compuesto de tipo resina de poliamida y a un método para producir este material compuesto de tipo resina de poliamida y, más particularmente, se refiere a un material compuesto de resina de poliamida/fibra que muestra un módulo de elasticidad elevado, poco deterioro de las propiedades a temperaturas elevadas y humedades elevadas, una excelente resistencia a la deformación, excelentes características de reciclaje y una excelente capacidad de moldeo, así como a un método para producir el mismo.

**Técnica anterior**

10 Los materiales compuestos de tipo resina reforzada con fibra que combinan un material fibroso con una resina de matriz, son ligeros y muestran una rigidez elevada y, como consecuencia, las piezas moldeadas que utilizan estos materiales compuestos de tipo resina reforzada con fibras se emplean ampliamente, por ejemplo, como componentes de máquinas, componentes de dispositivos eléctricos electrónicos, componentes y piezas de vehículos y componentes de dispositivos para aplicaciones aeroespaciales. Por ejemplo, las fibras de vidrio, fibras de carbono,  
15 fibras cerámicas y fibras de aramida se utilizan para el material fibroso.

Por otra parte, las resinas termoendurecibles, por ejemplo, resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas y así sucesivamente, se usan normalmente para la resina de matriz basándose en consideraciones tales como la resistencia mecánica, la capacidad de moldeo y la compatibilidad con materiales fibrosos. Sin embargo, un inconveniente decisivo de los materiales compuestos de tipo resina reforzada con fibras que utilizan una resina  
20 termoendurecible, es que no se pueden volver a fundir ni volver a moldear.

Los llamados materiales de moldeo de estampación son también conocidos como materiales compuestos que emplean una resina termoplástica como la resina de matriz. La lámina estampable que tiene fibras de refuerzo y resina termoplástica como componentes principales se utiliza como un sustituto para artículos fabricados con metal, ya que se puede moldear en formas complejas, tiene una resistencia elevada y es ligera.

25 El uso de tereftalato de polietileno y poliamida 6 también se ha descrito para plásticos reforzados con fibras a base de resina termoplástica (se hace referencia a las Referencias de patentes 1 y 2), aunque las piezas moldeadas que utilizan una resina de poliamida y una resina epoxídica se han descrito como plásticos reforzados con fibra que utilizan tanto una resina termoplástica como una resina termoendurecible (se hace referencia, por ejemplo, a la Referencia de patente 3). Estos materiales compuestos, sin embargo, han mostrado una resistencia al impacto,  
30 resistencia a la deformación, rendimiento de reciclaje y productividad deficientes.

También se han descrito métodos de moldeo que dan lugar a una productividad mejorada con plásticos reforzados con fibras a base de resina termoplástica (se hace referencia a las Referencias de patentes 4 y 5), pero la resistencia y la estabilidad dimensional de las piezas moldeadas proporcionadas por estos métodos no han sido satisfactorias.

35 Por otra parte, existe una demanda de mejoras adicionales en las propiedades de los plásticos reforzados con fibra; por ejemplo, existe una demanda de mejoras en la resistencia al impacto, módulo de elasticidad, resistencia a la deformación, estabilidad dimensional, resistencia al calor, reducción de peso, características de reciclado, capacidad de moldeo y productividad.

A diferencia de, por ejemplo, la poliamida 6 y la poliamida 66, las resinas de poliamida a base de xililendiamina, que emplean xililendiamina como un componente de diamina, tienen un anillo aromático en la cadena principal y como consecuencia muestran una resistencia mecánica elevada, un módulo de elasticidad elevado, una tasa de absorción de humedad baja y una excelente resistencia al aceite y cuando se moldean muestran una tasa de contracción durante el moldeo baja, pocas cavidades por contracción y poca deformación. Por lo tanto, se puede esperar que  
40 el uso de una resina de poliamida a base de xililendiamina para la resina de matriz proporcione un material compuesto novedoso que tiene excelentes propiedades.

Sin embargo, las resinas de poliamida a base de xililendiamina tienen una tasa de cristalización lenta, unas características de estiramiento deficientes y una capacidad de moldeo deficiente, y como resultado, ha sido difícil producir materiales compuestos que emplean una resina de poliamida a base de xililendiamina y sigue habiendo una  
50 demanda de producción de un material compuesto novedoso de resina de poliamida a base de xililendiamina/material fibroso que muestre excelentes características físicas.

**Bibliografía de la lista de patentes citadas**

Referencia de Patente 1: Documento de Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa nº S64-81826

Referencia de Patente 2: Documento de Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa nº S57-120409

Referencia de Patente 3: Documento de Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa nº 2009-13255

Referencia de Patente 4: Documento de Publicación de la Patente Japonesa nº 3.947.560

Referencia de Patente 5: Documento de Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa nº 2009-113369

## Compendio de la invención

### 5 Problema técnico

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas descritos anteriormente, proporcionando un método fácil para producir un material compuesto de resina de poliamida basada en xilileno que muestra un excelente módulo de elasticidad, poco deterioro de las propiedades a temperaturas elevadas y niveles de humedad elevada, y poca deformación y que también muestra mejores características de reciclaje, una mejor capacidad de moldeo y una mejor productividad que las resinas termoendurecibles, y proporcionar piezas moldeadas que utilizan el material compuesto obtenido.

### Solución al problema

Como resultado de investigaciones intensivas y extensivas a fin de lograr el objeto mencionado anteriormente, el presente inventor descubrió que se puede producir un material compuesto excelente de tipo resina de poliamida que resuelve los problemas previamente descritos, al impregnar un material fibroso (B) con una resina de poliamida basada en xililendiamina (A) y que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) específico y contiene una cantidad específica de un componente con un peso molecular que no es superior a 1.000. La presente invención se logró basándose en este descubrimiento.

De esta manera, la primera invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida que comprende un material fibroso (B) impregnado con una resina de poliamida (A) en donde por lo menos 50% en moles de las unidades estructurales de diamina en la resina de poliamida (A) se obtienen a partir de xililendiamina, y en donde la resina de poliamida (A) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 6.000 a 30.000, en donde la cantidad de componentes con un peso molecular que no es superior a 1.000 en la resina de poliamida (A) es de 0,5 a 5% en masa, basada en la masa de la resina poliamida (a) y en donde una longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en el material compuesto de tipo resina de poliamida es de al menos 1 cm.

La segunda invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde un contenido en compuesto cíclico en la resina de poliamida (A) es de 0,01 a 1% en masa y en donde el compuesto cíclico es un compuesto cíclico producido cuando una sal del componente diamina y el componente de ácido dicarboxílico como materiales de partida para la resina de poliamida (A), forman un anillo.

La tercera invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera o la segunda invención, en donde la distribución del peso molecular (Mw/Mn) de la resina de poliamida (A) es de 1,8 a 3,1.

La cuarta invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde una viscosidad del fundido de la resina de poliamida (A) es de 50 a 1200 Pa · s, cuando se mide a la temperatura de un punto de fusión de la resina de poliamida (A) + 30°C, a una tasa de cizallamiento de 122 s<sup>-1</sup> y con un contenido en humedad en la resina de poliamida (A) que no es superior a 0,06% en masa.

La quinta invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde una tasa de retención del módulo de flexión por la resina de poliamida (A) en la absorción de humedad es de al menos 85%.

La sexta invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde la resina de poliamida (A) tiene al menos dos puntos de fusión.

La séptima invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde la xililendiamina es meta-xililendiamina, para-xililendiamina o una mezcla de las mismas.

La octava invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde una longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en el material compuesto de tipo resina de poliamida es de al menos 1 cm.

La novena invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera o la octava invención, en donde el material fibroso (B) tiene un grupo funcional reactivo con la resina de poliamida en una superficie del mismo.

- La décima invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la novena invención, en donde el grupo funcional que es reactivo con la resina de poliamida es un grupo funcional obtenido a partir de un agente de acoplamiento de silano.
- 5 La undécima invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde el material fibroso (B) se selecciona a partir de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras inorgánicas, fibras vegetales y fibras orgánicas.
- La duodécima invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde la relación de área de resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en una sección transversal de la misma es de 20/80 a 80/20.
- 10 La decimotercera invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera o la duodécima invención, en donde una relación de área de vacíos en la sección transversal no es superior al 5%.
- La decimocuarta invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la primera invención, en donde la resina de poliamida (A) contiene, además, fibras cortas (D) del material fibroso (B).
- 15 La decimoquinta invención de la presente invención proporciona un material compuesto de tipo resina de poliamida de acuerdo con la decimocuarta invención, en donde un diámetro promedio de fibra de las fibras cortas (D) es menor que un diámetro promedio de fibra del material fibroso (B).
- La decimosexta invención de la presente invención proporciona un método de producción de un material compuesto de tipo resina de poliamida, que comprende:
- 20 una etapa de conversión de una resina de poliamida (A) en donde al menos 50% en moles de las unidades estructurales de diamina en la resina de poliamida (A) se obtienen a partir de xililendiamina, en donde la resina de poliamida (A) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 6.000 a 30.000, y en donde la cantidad de componentes con un peso molecular que no es superior a 1.000 en la resina de poliamida (A) es de 0,5 a 5% en masa, basado en la masa de la resina de poliamida (A) en una película o fibra;
- 25 una etapa de apilamiento de un material fibroso (B) y la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película o fibra; y
- una etapa de aplicar después calor y presión a la misma con el fin de impregnar la resina de poliamida (A) en el material fibroso (B).
- 30 La decimoséptima invención de la presente invención proporciona un método de producción de acuerdo con la decimosexta invención, en donde la etapa de impregnación de la resina de poliamida (A) en el material fibroso (B) se lleva a cabo en una atmósfera calentada mediante la aplicación de presión sucesivamente, por medio de una pluralidad de rodillos.
- La décimo octava invención de la presente invención proporciona un método de producción de acuerdo con la decimosexta invención, en donde la capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película o una fibra es de al menos 5 J/g y la capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en el material compuesto de tipo resina de poliamida obtenido es de al menos 5 J/g.
- 35 La decimonovena invención de la presente invención proporciona un método de producción de acuerdo con la decimosexta invención, en donde la rugosidad de la superficie (Ra) de la película de resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película es de 0,01 a 1  $\mu\text{m}$ .
- 40 La vigésima invención de la presente invención proporciona un método de producción de acuerdo con la decimosexta invención, en donde la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una fibra es un multifilamento y una finura de monofilamento de la misma es de 1 a 30 dtex.
- La vigésima primera invención de la presente invención proporciona un método de producción de acuerdo con la decimosexta o la vigésima invención, en donde la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una fibra es un multifilamento y la resistencia a la tracción de la misma es de 1 a 10 gf/d.
- 45 La vigésima segunda invención de la presente invención proporciona un método de producción de acuerdo con la decimosexta invención, en donde la película de la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película es una película producida a partir de una película coextruida de la resina de poliamida (A) y una resina de poliolefina (C) al desprender la capa de resina de poliolefina (C) de esta película coextruida.
- 50 La vigésima tercera invención de la presente invención proporciona un método de producción de acuerdo con la decimosexta invención, en donde el contenido en humedad de la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película o una fibra es de 0,01 a 0,15% en masa.

La vigésima cuarta invención de la presente invención proporciona un método de producción de una pieza moldeada, en donde el material compuesto de tipo resina de poliamida obtenido de acuerdo con la decimosexta invención se calienta y luego se moldea a una temperatura de 70 a 150°C en una boquilla o con un rodillo.

5 La vigésima quinta invención de la presente invención proporciona un método de producción de una pieza moldeada que comprende:

una etapa de formación de una capa de resina de poliamida en la superficie de una pieza moldeada obtenida de acuerdo con la vigésima cuarta invención.

#### EFFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

10 De acuerdo con la presente invención, debido a la impregnación de la resina de poliamida (A) a base de xililendiamina que contiene de 0,5 a 5% en masa de un componente con un peso molecular que no es superior a 1.000, en el material fibroso (B), la resina de poliamida muestra un excelente comportamiento de impregnación y el material compuesto resultante tiene un módulo de elasticidad elevado, sufre poco deterioro de las propiedades a temperaturas y humedades elevadas, y muestra poca deformación. Además, dado que - a diferencia de los materiales compuestos convencionales que contienen un material fibroso y utilizan una resina termoendurecible -, el material compuesto de tipo resina de poliamida de la presente invención es un material termoplástico, se pueden obtener fácilmente varias piezas moldeadas deseadas utilizando este material y es un material compuesto que muestra una excelente capacidad de moldeo, capacidad de conformación y productividad, y también excelentes características de reciclaje.

20 Las piezas moldeadas proporcionadas mediante el moldeo del material compuesto de la presente invención muestran una excelente resistencia al calor, una excelente solidez y resistencia a la deformación, así como varias propiedades mecánicas excelentes incluso cuando son delgadas y, como consecuencia, es posible la reducción del peso del producto y se pueden utilizar para piezas, carcasas y armazones para productos eléctricos y electrónicos, para diversos componentes y miembros de automoción, para diversos elementos estructurales.

#### Descripción de las realizaciones

25 1. Compendio de la invención

El material compuesto de tipo resina de poliamida de la presente invención comprende característicamente un material fibroso (B) impregnado con una resina de poliamida (A) en la que al menos 50% en moles de las unidades estructurales de diamina en la resina de poliamida (A) se obtienen a partir de xililendiamina, que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 6.000 a 30.000, y que contiene un componente con un peso molecular que no es superior a 1.000 a 0,5 a 5% en masa, basándose en la masa de la resina de poliamida (A) y en donde una longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en el material compuesto de tipo resina de poliamida es de al menos 1 cm.

35 El método de la presente invención para producir un material compuesto de tipo resina de poliamida comprende característicamente una etapa de conversión de una resina de poliamida de al menos 50% en moles de las unidades estructurales de diamina obtenidas a partir de xililendiamina, que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 6.000 a 30.000, y que contiene un componente de un peso molecular que no es superior a 1.000 a 0,5 a 5% en masa, en una película o fibra; una etapa de apilamiento de un material fibroso (B) y la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película o fibra; y una etapa de aplicar después calor y presión a la misma con el fin de impregnar la resina de poliamida (A) en el material fibroso (B).

40 El contenido de la presente invención se describe en detalle a continuación.

2. La resina de poliamida (A)

45 La resina de poliamida (A) usada en la presente invención es una resina de poliamida en la que al menos 50% en moles de las unidades estructurales de diamina (unidades estructurales obtenidas a partir de una diamina) se obtienen a partir de xililendiamina. La resina de poliamida a base de xililendiamina se proporciona por policondensación con un ácido dicarboxílico, en donde al menos 50% en moles de la unidad estructural de diamina se obtiene a partir de xililendiamina.

50 La resina de poliamida (A) es preferiblemente una resina de poliamida a base de xililendiamina en donde al menos 70% en moles y más preferiblemente al menos 80% en moles de las unidades estructurales de diamina se obtienen a partir de meta-xililendiamina y/o para-xililendiamina y en donde preferiblemente al menos 50% en moles, más preferiblemente al menos 70% en moles y particularmente al menos 80% en moles de las unidades estructurales de ácido dicarboxílico (unidades estructurales obtenidas a partir de un ácido dicarboxílico) se obtienen a partir de un ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal  $\alpha$ ,  $\omega$ , que tiene preferiblemente de 4 a 20 átomos de carbono.

Aunque la meta-xililendiamina y la para-xililendiamina se pueden utilizar mezcladas en cualquier proporción, de 0 a 50% en moles de meta-xililendiamina y de 50 a 100% en moles de para-xililendiamina, se prefiere cuando existe un

énfasis en la resistencia al calor, en tanto que se prefiere de 50 a 100% en moles de meta-xililendiamina y de 0 a 50% en moles de para-xililendiamina cuando la capacidad de moldeo de película de la resina de poliamida (A) es particularmente importante.

5 Las diaminas distintas de meta-xililendiamina y para-xililendiamina que se pueden utilizar como un componente de diamina de partida de la resina de poliamida a base de xililendiamina, se pueden ejemplificar con diaminas alifáticas tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, diaminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decalina, bis(aminometil)triclodecano y diaminas que tienen un anillo aromático, por ejemplo, éter bis(4-aminofenílico), parafenilendiamina, bis(aminometil)naftaleno. Se puede utilizar una sola de tales diaminas o se puede utilizar una mezcla de dos o más.

15 Cuando se utiliza una diamina distinta de xililendiamina para el componente de diamina, se emplea menos de 50% en moles de las unidades estructurales de diamina y preferiblemente menos de 30% en moles y más preferiblemente en una proporción de 1 a 25% en moles, y particularmente preferiblemente de 5 a 20% en moles.

20 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal  $C_{4-20}$   $\alpha,\omega$  preferidos para emplear como el componente de ácido dicarboxílico de partida para la resina de poliamida (A), se pueden ejemplificar con ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico. Aunque se puede utilizar una sola selección o una mezcla de dos o más selecciones, se prefiere el ácido adípico o el ácido sebácico entre los anteriores, y el ácido sebácico se prefiere particularmente porque lleva el punto de fusión de la resina de poliamida a un intervalo adecuado para operaciones de moldeo.

25 El componente de ácido dicarboxílico distinto del mencionado ácido dicarboxílico alifático de cadena  $C_{4-20}$   $\alpha,\omega$  se puede ejemplificar por compuestos de ácido ftálico tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido ortoftálico y por ácidos naftalendicarboxílicos como isómeros tales como ácido 1,2-naftalendicarboxílico, ácido 1,3-naftalendicarboxílico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 1,6-naftalendicarboxílico, ácido 1,7-naftalendicarboxílico, ácido 1,8-naftalendicarboxílico, ácido 2,3-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y ácido 2,7-naftalendicarboxílico. Se puede utilizar un solo ácido dicarboxílico de este tipo o se puede utilizar una mezcla de dos o varios.

30 En aquellos casos en los que se emplea un ácido dicarboxílico distinto de un ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal  $\alpha,\omega$  como un componente de ácido dicarboxílico, se prefiere el uso de ácido isoftálico en base a consideraciones de las propiedades de capacidad de moldeo y de barrera. La proporción de ácido isoftálico no es preferiblemente superior a 30% en moles de las unidades estructurales de ácido dicarboxílico, mientras que el intervalo de 1 a 30% en moles es más preferido y se prefiere particularmente el intervalo de 5 a 20% en moles.

35 Con referencia a componentes constituyentes de la resina de poliamida (A) distintos del componente diamina y del componente de ácido dicarboxílico, una lactama, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactama, lauro lactama y/o un ácido aminocarboxílico/alifático, por ejemplo, ácido aminocaproico, ácido aminoundecanoico, también se puede utilizar como un componente de la copolimerización dentro de un intervalo que no perjudique los efectos de la presente invención.

40 Las resinas de poliamida (A) más preferidas son resinas de polimeta-xilileno sebacamida, resinas de polipara-xilileno sebacamida y resinas de sebacamida mezcladas con polimeta-xilileno/para-xilileno, proporcionadas mediante la policondensación de ácido sebácico con xililendiamina mixta a base de meta-xililendiamina y para-xililendiamina. Estas resinas de poliamida tienden a proporcionar una capacidad de procesamiento de moldeo particularmente buena.

45 Una resina de poliamida que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 6.000 a 30.000 y que contiene un componente con un peso molecular que no es superior a 1.000 a 0,5 a 5% en masa, se usa como la resina de poliamida (A) en la presente invención.

50 Cuando el peso molecular promedio en número (Mn) está fuera del intervalo de 6.000 a 30.000, la resina de poliamida (A) presenta una capacidad disminuida para impregnar el material fibroso y la resistencia del material compuesto obtenido o la pieza moldeada del mismo, a continuación, también se deteriora. El peso molecular promedio en número (Mn) es preferiblemente de 8.000 a 28.000, más preferiblemente de 9.000 a 26.000, aún más preferiblemente de 10.000 a 24.000, particularmente preferido de 11.000 a 22.000, y lo más preferiblemente de 12.000 a 20.000. La resistencia al calor, el módulo de elasticidad, la estabilidad dimensional y la capacidad de procesamiento de moldeo son excelentes en los intervalos indicados.

55 El peso molecular promedio en número (Mn) al que se hace referencia en el presente documento se calcula usando la siguiente fórmula a partir de la concentración del grupo amino terminal  $[NH_2]$  ( $\mu$ equivalente/g) y la concentración del grupo carboxilo terminal  $[COOH]$  ( $\mu$ equivalente/g) en la resina de poliamida.

peso molecular promedio en número (Mn) =  $2.000.000/([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$

5 La resina de poliamida (A) debe contener un componente con un peso molecular que no sea superior a 1.000 con 0,5 a 5% en masa. Este contenido del componente de bajo peso molecular indicado en los intervalos indicados, da como resultado la resina de poliamida (A) que tiene una excelente capacidad para impregnar el material fibroso con la consecuencia que el material compuesto y las piezas moldeadas del mismo, obtenidos a partir del mismo tienen una fuerza y resistencia a la deformación excelentes. Cuando se supera el 5% en masa, este componente de bajo peso molecular tiene exudación y entonces la fuerza y la apariencia de la superficie se degradan.

10 El contenido en componente con un peso molecular que no es superior a 1.000 es preferiblemente de 0,6 a 4,5% en masa, más preferiblemente de 0,7 a 4% en masa, aún más preferiblemente de 0,8 a 3,5% en masa, con especial preferencia de 0,9 a 3% en masa, y lo más preferiblemente de 1 a 2,5% en masa.

15 El contenido en componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular que no es superior a 1.000 se puede ajustar mediante el ajuste de las condiciones de polimerización en estado fundido, por ejemplo, la temperatura y la presión durante la polimerización de la resina de poliamida (A), la tasa de goteo de diamina. En particular, el ajuste a cualquier proporción puede llevarse a cabo en la fase final de una polimerización en estado fundido mediante la reducción de la presión en el reactor y la retirada del componente de bajo peso molecular. El componente de bajo peso molecular también se puede retirar sometiendo la resina de poliamida, producida mediante polimerización en estado fundido, a una extracción con agua caliente y/o, además, llevando a cabo una polimerización en fase sólida a presión reducida después de la polimerización en estado fundido. Durante esta polimerización en fase sólida, el componente de bajo peso molecular se puede controlar con cualquier contenido, mediante el ajuste de la temperatura y la profundidad del vacío. El ajuste también es posible mediante la adición de aguas abajo de la resina de poliamida de componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular que no es superior a 1.000.

25 La cantidad de componente con un peso molecular que no es superior a 1.000 se puede determinar a partir del valor como polimetilmetacrilato (PMMA) estándar, mediante una medición por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un "HLC-8320GPC" de Tosoh Corporation. La medición puede llevarse a cabo utilizando dos columnas "TSKgel SuperHM-H" para la columna de medición, teniendo el hexafluoroisopropanol (HFIP) una concentración de trifluoroacetato de sodio de 10 mmol/L para el disolvente, una concentración de resina de 0,02% en masa, una temperatura de columna de 40°C, un caudal de 0,3 ml/minuto y un detector de índice de refracción (IR). La curva de calibración se construye midiendo 6 niveles de PMMA disuelto en HFIP.

30 La resina de poliamida (A) contiene preferiblemente un compuesto cíclico de 0,01 a 1% en masa. En la presente invención, este compuesto cíclico se refiere a un compuesto cíclico producido cuando una sal del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico como materiales de partida para la resina de poliamida (A), forman un anillo. Los compuestos cíclicos se pueden cuantificar por el método siguiente.

35 Los gránulos de la resina de poliamida (A) se muelen usando un molino ultracentrífugo; el resultado se carga en un tamiz de 0,25 mm de  $\Phi$ ; y 10 g de una muestra de polvo menor o igual a 0,25 mm de  $\Phi$  se mide en un cartucho de extracción. Esto viene seguido por una extracción Soxhlet durante 9 horas con 120 ml de metanol y la concentración del extracto resultante hasta 10 ml con un evaporador, teniendo cuidado de evitar la evaporación a sequedad. Si el oligómero precipita en este punto, se retira haciendo pasar el líquido a través de un filtro adecuado de PTFE. El extracto obtenido se diluye 50 veces con metanol para obtener una solución que se somete a medición. El contenido en compuesto cíclico se determina mediante la realización de un análisis cuantitativo usando cromatografía de líquidos de alto rendimiento HPLC de Hitachi Technologies Corporation.

45 Al tener un contenido en compuesto cíclico en el intervalo indicado, la resina de poliamida (A) mostrará un excelente rendimiento de impregnación en el material fibroso, lo que apoya la obtención de una resistencia excelente para el material compuesto obtenido y las piezas moldeadas del mismo, así como la reducción al mínimo de la deformación y facilitar una mejora adicional de la estabilidad dimensional.

El contenido en compuesto cíclico es más preferiblemente de 0,05 a 0,8% en masa y aún más preferiblemente es de 0,1 a 0,5% en masa.

50 La resina de poliamida (A) producida mediante polimerización en estado fundido contendrá frecuentemente cantidades significativas de compuestos cíclicos, y éstos se eliminan generalmente mediante la realización, por ejemplo, de una extracción con agua caliente. La cantidad de compuesto cíclico se puede ajustar mediante el ajuste de la rigidez de esta extracción con agua caliente. La cantidad de compuesto cíclico también se puede ajustar mediante el ajuste de la presión durante la polimerización en estado fundido.

55 La distribución del peso molecular (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número (Mw/Mn)) de la resina de poliamida (A) de la presente invención es preferiblemente de 1/8 a 3/1. Esta distribución del peso molecular es más preferiblemente de 1,9 a 3,0 y aún más preferiblemente de 2,0 a 2,9. Llevar la distribución del peso molecular a este intervalo produce como resultado un excelente comportamiento de impregnación de la resina de poliamida (A) en el material fibroso y de este modo se tiende a facilitar la obtención de un material compuesto que tiene excelentes propiedades mecánicas.

- 5 La distribución del peso molecular de la resina de poliamida (A) se puede ajustar, por ejemplo, mediante una selección prudente de las condiciones de reacción de la polimerización, por ejemplo, el tipo y la cantidad de iniciador y el catalizador utilizado en la polimerización y la temperatura de reacción, la presión y el tiempo. También se puede ajustar por precipitación fraccionada de la resina de poliamida después de la polimerización y/o mediante la mezcla de una pluralidad de resinas de poliamida obtenidas bajo diferentes condiciones de polimerización y que tienen diferentes pesos moleculares promedio.
- 10 La distribución del peso molecular se puede determinar mediante la medición GPC y, específicamente, se puede determinar como el valor como polimetilmetacrilato estándar utilizando como instrumento un "HLC-8320GPC" de Tosoh Corporation y utilizando dos columnas de "TSKgel SuperHM-H" (de Tosoh Corporation) para la columna, hexafluoroisopropanol (HFIP) que tiene una concentración de trifluoroacetato de sodio de 10 mmol/L para el eluyente, una concentración de resina de 0,02% en masa, una temperatura de columna de 40°C, un caudal de 0,3 mL/minuto y un detector de índice de refracción (IR). La curva de calibración se construye midiendo 6 niveles de PMMA disuelto en HFIP.
- 15 La viscosidad del fundido de la resina de poliamida (A), cuando se mide a la temperatura del punto de fusión de la resina de poliamida (A) + 30°C, con una tasa de cizallamiento de 122 s<sup>-1</sup>, y con un contenido en humedad en la resina de poliamida (A) que no es superior a 0,06% en masa, es preferiblemente de 50 a 1200 Pa · s. Llevar la viscosidad del fundido al intervalo indicado proporciona un excelente comportamiento de impregnación de la resina de poliamida (A) en el material fibroso. También facilita el procesamiento de la resina de poliamida (A) en una película o fibra. Cuando la resina de poliamida (A), como se plantea a continuación, tiene dos o más puntos de fusión, para la medición se toma el punto de fusión que es la temperatura superior del pico endotérmico a la temperatura mayor o más alta.
- 20 La viscosidad del fundido está más preferiblemente en el intervalo de 60 a 500 Pa · s y está aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100 Pa · s.
- 25 La viscosidad del fundido de la resina de poliamida se puede ajustar, por ejemplo, mediante una selección prudente de la relación de carga entre el componente de partida de ácido dicarboxílico y el componente de diamina, el catalizador de la polimerización, el modificador del peso molecular, la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización.
- 30 La resina de poliamida (A) tiene preferiblemente una tasa de retención del módulo de flexión en la absorción de humedad de al menos 85%. Llevar la tasa de retención del módulo de flexión en la absorción de humedad al intervalo indicado, tiende a causar que el material compuesto resultante y las piezas moldeadas del mismo muestren poca disminución de las propiedades a temperaturas/humedades elevadas y a causar pocos cambios en la forma, de modo que la deformación sea pequeña.
- 35 Esta tasa de retención del módulo de flexión en la absorción de humedad se define como la relación (%), para una muestra de ensayo de la flexión de la resina de poliamida (A), del módulo de flexión cuando se ha producido una absorción de humedad del 0,5% en masa, con el módulo de flexión cuando se ha producido una absorción de humedad del 0,1% en masa. Un valor más alto para esta tasa de retención significa que el módulo de flexión es más resistente a ser reducido por la absorción de humedad.
- 40 La tasa de retención del módulo de flexión en la absorción de humedad es más preferiblemente de al menos 90% y es aún más preferiblemente de al menos 95%.
- 45 La tasa de retención del módulo de flexión en la absorción de humedad de la resina de poliamida se puede controlar usando las proporciones de mezcla para la para-xililendiamina y la meta-xililendiamina, en donde una mayor proporción de para-xililendiamina puede proporcionar una tasa mejor de retención del módulo de flexión. La tasa de retención del módulo de flexión en la absorción de humedad también se puede ajustar mediante el control de la cristalinidad de una muestra del ensayo de flexión.
- 50 La tasa de absorción de humedad de la resina de poliamida (A) - definida como la absorción de humedad cuando la resina se sumerge en agua durante 1 semana a 23°C, se retira, la humedad se limpia y la medición se lleva a cabo de inmediato - es preferiblemente no superior a 1% en masa y más preferiblemente no es superior a 0,6% en masa, y aún más preferiblemente no es superior a 0,4% en masa. Cuando se satisface el intervalo indicado, la deformación inducida por la absorción de humedad, del material compuesto resultante y de las piezas moldeadas del mismo se detiene fácilmente; por otra parte, la formación de espuma se inhibe durante el moldeo del material compuesto, por ejemplo, cuando se aplican calor y presión, y se puede obtener una pieza moldeada que presenta pocas burbujas.
- 55 Además, una resina de poliamida (A) adecuada para el uso tiene una concentración de grupo amino terminal ([NH<sub>2</sub>]) de preferiblemente menos de 100 µequivalente/g, más preferiblemente de 5 a 75 µequivalente/g y aún más preferiblemente 10 a 60 µequivalente/g, y una concentración de grupo carboxilo terminal ([COOH]) de preferiblemente menos de 150 µequivalente/g, más preferiblemente de 10 a 120 µequivalente/g y aún más preferiblemente de 10 a 100 µequivalente/g. El uso de una resina de poliamida con las concentraciones indicadas de grupo terminal facilita una viscosidad estable durante el procesamiento de la resina de poliamida (A) en forma de

fibra o de película, y también tiende a proporcionar una excelente reactividad con compuestos de carbodiimida, ver más adelante.

5 La relación entre la concentración de grupos amino terminales y la concentración de grupos carboxilo terminales ( $[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$ ) preferiblemente no es superior a 0,7 y más preferiblemente no es superior a 0,6 y en particular, preferiblemente, no es superior a 0,5. Una relación mayor que 0,7 puede dar lugar a una dificultad en el control del peso molecular durante la polimerización de la resina de poliamida (A).

10 La concentración del grupo amino terminal se puede medir mediante la disolución de 0,5 g de la resina de poliamida a 20 a 30°C con agitación, en 30 ml de un disolvente de fenol/metanol mixto (4:1) y una valoración con 0,01 N de ácido clorhídrico. La concentración del grupo carboxilo terminal se puede determinar mediante la disolución de 0,1 g de la resina de poliamida en 30 ml de alcohol bencílico a 200°C; la adición de 0,1 ml de una solución de rojo de fenol en el intervalo de 160°C a 165°C; y la valoración de la solución resultante con un reactivo de valoración preparado mediante la disolución de 0,132 g de KOH en 200 ml de alcohol bencílico (0,01 mol/L como concentración de KOH). El punto final se toma como el punto en el cual el color cambia de amarillo a rojo y no se produce ningún cambio de color adicional.

15 La relación molar de las unidades de diamina que han reaccionado con las unidades de ácido dicarboxílico que han reaccionado (número de moles de unidades de diamina reaccionada/número de moles de unidades de ácido dicarboxílico reaccionado, también se hace referencia más adelante como la "relación molar de reacción") en la resina de poliamida (A) de la presente invención es preferiblemente de 0,97 a 1,02. El uso de este intervalo facilita el control del peso molecular y la distribución del peso molecular de la resina de poliamida (A) en un intervalo seleccionado libremente.

20

La relación molar de reacción es más preferiblemente menor de 1,0, incluso más preferiblemente menor de 0,995 y particularmente más preferido menor de 0,990, aunque su límite inferior no sea más preferiblemente inferior a 0,975 e incluso más preferiblemente no sea inferior a 0,98.

Esta relación molar de reacción (r) se puede determinar usando la siguiente fórmula.

25 
$$r = (1 - cN - b(C - N)) / (1 - cC + a(C - N))$$

en la fórmula:

a: M1/2

b: M2/2

c: 18,015 (el peso molecular del agua (g/mol))

30 M1: el peso molecular de la diamina (g/mol)

M2: el peso molecular del ácido dicarboxílico (g/mol)

N: la concentración de grupos amino terminales (equivalente/g)

c: la concentración de grupos carboxilo terminales (equivalente/g)

35 Cuando la resina de poliamida se sintetiza usando monómeros que tienen diferentes pesos moleculares para el componente de diamina o para el componente de ácido dicarboxílico, M1 y M2 se calculan por supuesto de conformidad con la relación de la mezcla (relación molar) para los monómeros mezclados como material de partida. Cuando el interior del recipiente de síntesis es un sistema completamente sellado, la relación molar de monómeros cargados será la misma que la relación molar de reacción; sin embargo, ya que un aparato de síntesis real no se puede hacer que sea un sistema completamente sellado, la relación molar cargada y la relación molar de reacción no serán necesariamente la misma. La relación molar cargada y la relación molar de reacción no serán necesariamente la misma ya que el monómero cargado tampoco se somete necesariamente a una reacción completa. En consecuencia, la relación molar de reacción indica la relación molar del monómero que ha reaccionado en realidad, que se determina a partir de las concentraciones de grupos terminales de la resina de poliamida terminada.

40

45 La relación molar de reacción de la resina de poliamida (A) se puede ajustar mediante el establecimiento de un valor adecuado para la relación molar cargada del componente de ácido dicarboxílico de partida y el componente de diamina y mediante el establecimiento de valores adecuados para las condiciones de reacción, por ejemplo, el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, la velocidad de goteo de xililendiamina, la presión dentro del recipiente, el tiempo del inicio de la reducción de presión, y así sucesivamente.

50 Cuando el método de producción de la resina de poliamida es uno denominado método de sal, la relación molar de reacción se puede llevar de 0,97 a 1,02 específicamente, por ejemplo, mediante el establecimiento de la relación de componente de diamina de partida/componente de ácido dicarboxílico en este intervalo y provocando una reacción

completa. Para los métodos en los que la diamina se hace gotear continuamente en el ácido dicarboxílico fundido, además de establecer la relación de carga en el intervalo indicado, la cantidad de diamina que se somete a reflujo durante el goteo de diamina también se puede controlar y el goteo de diamina se puede retirar del sistema de reacción. En términos específicos, la diamina se puede retirar del sistema mediante el control de la temperatura en una columna sometida a reflujo en un intervalo óptimo y ajustando el relleno, por ejemplo, anillos Raschig, anillos Lessing, con forma de silla de montar, en una columna de relleno con una cantidad adecuada y una forma adecuada. Además, la diamina sin reaccionar también se puede retirar del sistema, acortando el tiempo de reacción después de que se ha goteado la diamina. La diamina sin reaccionar también se puede retirar del sistema de reacción según sea necesario mediante el control de la tasa de goteo de diamina. Es posible utilizar estos métodos para controlar la relación molar de reacción en el intervalo prescrito, incluso cuando la relación de carga está fuera del intervalo deseado.

No hay limitaciones particulares en el método de producción de la resina de poliamida (A), y esta producción se puede llevar a cabo utilizando métodos y condiciones de polimerización conocidos hasta ahora. Una pequeña cantidad de una monoamina o un ácido monocarboxílico se puede añadir como un modificador del peso molecular durante la policondensación de la resina de poliamida. Por ejemplo, la producción se puede llevar a cabo por un método en el que una sal procedente del componente de diamina que contiene xililendiamina y el ácido dicarboxílico, por ejemplo, ácido adípico o ácido sebácico, se calienta en presencia de agua con sobrepresión aplicada y entonces la polimerización se lleva a cabo en estado fundido mientras que se elimina el agua añadida y el agua de condensación. La producción también se puede llevar a cabo por un método en el que se añade directamente la xililendiamina a una masa fundida de ácido dicarboxílico y la policondensación se lleva a cabo a presión normal. En este caso, la diamina se añade continuamente al ácido dicarboxílico con el fin de mantener el sistema de reacción en un estado líquido uniforme, y durante este intervalo la policondensación se hace avanzar mientras se calienta el sistema de reacción, a fin de evitar que la temperatura de reacción caiga por debajo del punto de fusión de la oligoamida y la poliamida que se producen.

La resina de poliamida (A) también se puede producir mediante la realización de una polimerización en fase sólida después de la producción por un método de polimerización en estado fundido. No hay limitaciones particulares en el método para llevar a cabo la polimerización en fase sólida, y la producción se puede llevar a cabo utilizando métodos y condiciones de polimerización conocidos hasta la fecha.

El punto de fusión de la resina de poliamida (A) en la presente invención es preferiblemente de 150 a 310°C y más preferiblemente es de 180 a 300°C.

La temperatura de transición vítrea de la resina de poliamida (A) es preferiblemente de 50 a 100°C, más preferiblemente de 55 a 100°C, y de forma particularmente preferible de 60 a 100°C. La resistencia al calor tiende a ser excelente en el intervalo indicado.

El punto de fusión se refiere a la temperatura observada en la parte superior del pico endotérmico durante la elevación de la temperatura mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La temperatura de transición vítrea se refiere a la temperatura de transición vítrea que se mide durante el recalentamiento después de que la muestra ya se ha calentado y fundido una vez, con el fin de eliminar el efecto de la historia térmica sobre la cristalinidad. Estas mediciones se pueden llevar a cabo, por ejemplo, utilizando un "DSC-60" de Shimadzu Corporation, un tamaño de muestra de aproximadamente 5 mg y un flujo de nitrógeno de 30 ml/minuto para la atmósfera de gas. El punto de fusión se puede determinar como la temperatura superior del pico endotérmico observado durante la fusión por calentamiento desde la temperatura ambiente con una tasa de aumento de temperatura de 10°C/minuto, hasta al menos la temperatura del punto de fusión esperado. La resina de poliamida fundida se inactiva entonces con hielo seco y la temperatura de transición vítrea a partir de entonces se puede determinar por recalentamiento a una tasa de 10°C/minuto hasta al menos la temperatura del punto de fusión.

La resina de poliamida (A) es también preferiblemente una resina de poliamida que tiene al menos dos puntos de fusión. Se prefiere la resina de poliamida que tiene por lo menos dos puntos de fusión, ya que tiende a tener una excelente resistencia al calor y una excelente capacidad de procesamiento de moldeo cuando se moldea el material compuesto.

A continuación, se describe un ejemplo preferido de una resina de poliamida que tiene por lo menos dos puntos de fusión: una resina de poliamida que tiene al menos dos puntos de fusión, en la que al menos 70% en moles de las unidades estructurales de diamina obtenidas a partir de xililendiamina y al menos 50% en moles de las unidades estructurales de ácido dicarboxílico se obtienen a partir de ácido sebácico, en donde la unidad de xililendiamina contiene 50 a 100% en moles de unidades obtenidas a partir de para-xililendiamina y de 0 a 50% en moles de unidades se obtienen a partir de meta-xililendiamina, y que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 6.000 a 30.000.

Los, por lo menos, dos puntos de fusión considerados en esta memoria, están habitualmente en el intervalo de 250 a 330°C y preferiblemente de 260 a 320°C, más preferiblemente de 270 a 310°C, y de forma particularmente preferible de 275 a 305°C. Se proporciona una resina de poliamida que tiene una excelente resistencia al calor y una excelente

capacidad de procesamiento de moldeo durante el moldeo del material compuesto, al tener al menos dos puntos de fusión, preferiblemente en los intervalos de temperatura indicados.

5 Una resina de poliamida (A) de este tipo que tiene al menos dos puntos de fusión se puede obtener preferiblemente mediante el uso de los siguientes métodos (1), (2) o (3), o una combinación de una pluralidad de estos métodos, durante la polimerización en estado fundido.

(1) Un método que contiene una etapa de retirar la resina de poliamida en forma de hebra desde el reactor de polimerización, con el fin de llevar la resina de poliamida al intervalo de temperatura desde el punto de fusión de la resina de poliamida a su punto de fusión + 20°C, y una etapa de enfriamiento de la hebra de resina de poliamida retirada, en agua de refrigeración de 0 a 60°C.

10 (2) Un método que comprende, como un proceso anterior, una etapa de retirar la resina de poliamida en forma de hebra desde el reactor de polimerización, una etapa de fundir el ácido dicarboxílico; una etapa de gotear continuamente la diamina en la masa fundida de ácido dicarboxílico; una etapa de mantener, después de la finalización del goteo de diamina, durante 0 a 60 minutos desde el punto de fusión de la resina de poliamida a su punto de fusión + 30°C; y una etapa de continuación de la reacción de policondensación a presión negativa.

15 (3) Un método que comprende, como un proceso anterior, una etapa de retirar la resina de poliamida en forma de hebra desde el reactor de polimerización, una etapa de mantener una masa fundida de la sal procedente del ácido dicarboxílico y la diamina con aplicación de presión; una etapa de elevar la temperatura al tiempo que se reduce la presión; y una etapa de mantener durante 0 a 60 minutos desde el punto de fusión de la resina de poliamida hasta su punto de fusión + 30°C.

20 El punto de fusión al que se hace referencia en los apartados (1) a (3) anteriores es la temperatura superior del pico a la temperatura elevada o más alta entre la pluralidad de picos endotérmicos presentes en la medición DSC.

25 El método (1) es un método en el que la resina de poliamida se enfría a un intervalo de temperatura prescrito, en tanto que se retira en forma de hebra en condiciones de temperatura prescritas. Aunque la resina de poliamida tiene una composición única, se cree que la retirada y el enfriamiento de la resina de poliamida en las condiciones indicadas dan como resultado la solidificación de una pluralidad de estructuras cristalinas que tienen diferentes puntos de fusión. La temperatura de la resina de poliamida en el momento de la retirada de la hebra es preferentemente desde el punto de fusión al punto de fusión + 15°C. El enfriamiento de la hebra se produce en agua de refrigeración de 0 a 60°C y preferiblemente en agua de refrigeración de 10 a 50°C y más preferiblemente en agua de refrigeración de 20 a 45°C.

30 El tiempo durante el cual la hebra está en contacto con el agua de refrigeración es preferiblemente de 2 a 60 segundos y más preferiblemente es de 5 a 50 segundos.

35 Aunque la resina de poliamida tiene una composición única, se cree que el uso del intervalo indicado hace posible la solidificación de una pluralidad de estructuras cristalinas que tienen diferentes puntos de fusión. En un tiempo de enfriamiento que no es superior a 2 segundos, se produce un enfriamiento inadecuado y puede no tener lugar una solidificación en las estructuras cristalinas preferidas; además, se pueden producir fenómenos como la torsión de la hebra alrededor del cortador durante la granulación, lo que da como resultado una productividad reducida. Un tiempo de enfriamiento en exceso de 60 segundos puede producir problemas tales como una absorción de humedad demasiado alta en la resina de poliamida obtenida. Este tiempo de enfriamiento se puede ajustar adecuadamente usando, por ejemplo, la distancia sobre la cual la hebra está en contacto con el agua en el tanque de agua de refrigeración, la longitud del tanque del agua de refrigeración, o el tiempo durante el cual el agua de refrigeración se pulveriza o se atomiza sobre la hebra.

40 La tasa de retirada de la hebra es preferiblemente de 100 a 300 m/minuto, más preferiblemente de 120 a 280 m/minuto, incluso más preferiblemente de 140 a 260 m/minuto y de forma particularmente preferida de 150 a 250 m/minuto. Se cree que los intervalos indicados permiten la solidificación de la estructura cristalina de la resina de poliamida en una pluralidad de estructuras cristalinas que tienen diferentes puntos de fusión. También se prefieren los intervalos indicados porque evitan la absorción excesiva de humedad en los gránulos resultantes. También se prefieren porque dan lugar a una formación de gránulos fácil y por lo tanto una productividad mejorada. La tasa de retirada de la hebra se puede ajustar mediante la velocidad de los dientes de rotación en la granuladora y la presión en el reactor en el momento de la retirada.

50 El método (2) es un método que se ejecuta como un procedimiento que precede a la etapa de retirada de la resina de poliamida en forma de hebra desde el reactor de polimerización y que comprende una etapa de fusión del ácido dicarboxílico; una etapa de goteo continuo de la diamina en la masa fundida de ácido dicarboxílico; una etapa de mantener, después de la finalización del goteo de diamina, durante 0 a 60 minutos desde el punto de fusión de la resina de poliamida a su punto de fusión + 30°C; y una etapa de continuación de la reacción de policondensación a presión negativa.

55

En la etapa de fundir el ácido dicarboxílico, antes de la etapa de policondensación, el ácido dicarboxílico sólido se puede cargar en el reactor y sobrecalentar y fundir, o antes de la etapa de policondensación, el ácido dicarboxílico fundido previamente se puede cargar en el reactor.

5 En la etapa de goteo continuo de la diamina en la masa fundida de ácido dicarboxílico, la temperatura en el reactor se eleva preferiblemente de forma continua, de conformidad con el aumento de la cantidad de diamina que se gotea, mientras que se controla el interior del reactor desde una temperatura que es mayor que o igual a la temperatura a la que el oligómero de poliamida producido no se solidifica, hasta la temperatura de no solidificación + 30°C. La temperatura en el reactor, cuando finalmente se ha goteado toda la cantidad de diamina es preferentemente desde el punto de fusión de la resina de poliamida al punto de fusión + 30°C. El interior del reactor se sustituye  
10 preferiblemente con nitrógeno durante este período. Además, el interior del reactor se lleva preferiblemente a un estado líquido uniforme durante este período, mezclando el interior del reactor con una paleta de agitación.

El interior del reactor también se presuriza preferentemente durante este intervalo. Se prefiere de 0,1 a 1 MPa; es más preferido de 0,2 a 0,6 MPa; e incluso es más preferido de 0,3 a 0,5 MPa. Esta presurización se puede realizar con nitrógeno o con vapor. La ejecución de esta etapa hace posible la producción de una buena productividad de  
15 una resina de poliamida que tiene propiedades uniformes.

Mediante la ejecución en el método (2) de la etapa de mantener durante 0 a 60 minutos desde el punto de fusión de la resina de poliamida a su punto de fusión + 30°C y la etapa de continuación de la reacción de policondensación a presión negativa, la resina de poliamida obtenida a través de estas etapas, tiende fácilmente a ser una resina de poliamida que tiene una pluralidad de puntos de fusión.

20 Cuando la etapa de mantenimiento desde el punto de fusión de la poliamida al punto de fusión + 30°C es más larga que 60 minutos, la resina de poliamida puede tener entonces un único punto de fusión, y como resultado el mantenimiento durante más de 60 minutos es desfavorable. La etapa de mantenimiento desde el punto de fusión al punto de fusión + 30°C es más preferiblemente de 1 a 40 minutos, incluso más preferiblemente de 1 a 30 minutos, y de forma particularmente preferida de 1 a 20 minutos.

25 En la etapa de continuación de la reacción de policondensación a una presión negativa, la presión es preferiblemente desde 0,05 MPa a menos que la presión atmosférica, más preferiblemente desde 0,06 hasta 0,09 MPa, y aún más preferiblemente desde 0,07 hasta 0,085 MPa. El tiempo en este punto es preferiblemente de 1 a 60 minutos. Se prefiere más de 1 a 40 minutos, de 1 a 30 minutos es aún más preferido, y de 1 a 20 minutos es particularmente preferido. La temperatura de reacción es preferentemente desde el punto de fusión al punto de fusión + 30°C y más preferiblemente desde el punto de fusión al punto de fusión + 20°C. Continuando con la  
30 reacción de policondensación a presión negativa como se ha descrito anteriormente, se posibilita el ajuste de la resina de poliamida a un peso molecular deseado y establecer una pluralidad de puntos de fusión de la resina de poliamida.

El método (3) comprende una etapa de mantener una masa fundida de la sal procedente del ácido dicarboxílico y la diamina con aplicación de presión; una etapa de elevar la temperatura al tiempo que se reduce la presión; y una etapa de mantener durante 0 a 60 minutos a partir del punto de fusión de la resina de poliamida hasta su punto de fusión + 30°C.

La etapa de mantener una masa fundida de la sal procedente del ácido dicarboxílico y la diamina con aplicación de presión y la etapa de elevar la temperatura mientras que se reduce la presión, son un método de producción de acuerdo con el método de sal general. La temperatura en la etapa de mantener una masa fundida de la sal procedente del ácido dicarboxílico y la diamina con la aplicación de presión es, preferiblemente, desde el punto de fusión del oligómero de poliamida al punto de fusión + 30°C y más preferiblemente es desde el punto de fusión del oligómero de poliamida al punto de fusión + 20°C, mientras que la masa fundida se mantiene durante preferiblemente 60 a 300 minutos y más preferiblemente de 90 a 240 minutos, mientras que se controla el interior del  
45 reactor a una presión preferiblemente de 1 a 2 MPa y más preferiblemente de 1,5 a 1,9 MPa.

En la etapa de elevar la temperatura mientras que se reduce la presión, la reducción de la presión y la elevación de la temperatura se llevan a cabo preferiblemente a una tasa de reducción de presión de 1 a 2 MPa/hora y más preferiblemente de 1,5 a 1,8 MPa/hora y a una tasa de elevación de la temperatura de preferiblemente 10 a 100°C/hora y más preferiblemente de 20 a 80°C/hora. La presión en la etapa de mantenimiento después de la  
50 reducción de la presión y la elevación de la temperatura es preferiblemente desde 0,05 MPa a menos que la presión atmosférica, más preferentemente desde 0,06 hasta 0,09 MPa, y aún más preferiblemente desde 0,07 a 0,085 MPa. El tiempo en este punto es preferiblemente de 1 a 60 minutos. Se prefiere más de 1 a 40 minutos, de 1 a 30 minutos es aún más preferido y de 1 a 20 minutos es particularmente preferido. La temperatura en este punto es preferentemente desde el punto de fusión al punto de fusión + 30°C y más preferiblemente desde el punto de fusión al punto de fusión + 20°C.  
55

El mantenimiento se lleva a cabo durante 0 a 60 minutos desde el punto de fusión de la resina de poliamida a su punto de fusión + 30°C. A través de esta etapa, la resina de poliamida proporcionada a través de estas etapas, se puede obtener como una resina de poliamida que tiene una pluralidad de puntos de fusión. Cuando la etapa de

5 mantenimiento desde el punto de fusión de la resina de poliamida a su punto de fusión + 30°C es más larga que 60 minutos, la resina de poliamida puede tener un único punto de fusión, y como resultado el mantenimiento durante más de 60 minutos es desfavorable. La etapa de mantenimiento desde la temperatura de fusión al punto de fusión + 30°C es más preferiblemente de 1 a 40 minutos, incluso más preferiblemente de 1 a 30 minutos, y de forma particularmente preferida de 1 a 20 minutos.

Además de la resina de poliamida a base de xililendiamina, la resina de poliamida (A) puede contener también una resina de poliamida adicional y/o un componente elastómero. Esta resina de poliamida adicional puede estar ejemplificada por poliamida 66, poliamida 6, poliamida 46, poliamida 6/66, poliamida 10, poliamida 612, poliamida 11, poliamida 12, hexametildiamina, poliamida 66/6T compuesta de ácido adipico y ácido tereftálico, y poliamida 6I/6T compuesta de hexametildiamina, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

15 Por ejemplo, elastómeros conocidos, tales como elastómeros de tipo poliolefina, elastómeros de tipo dieno, elastómeros de tipo poliestireno, elastómeros de tipo poliamida, elastómeros de tipo poliéster, elastómeros de tipo poliuretano, fluoroelastómeros y elastómeros de tipo silicona, se pueden utilizar para el componente elastomérico, en donde el componente elastomérico es preferiblemente un elastómero de tipo poliolefina o un elastómero de tipo poliestireno.

Con el fin de impartir compatibilidad a la resina de poliamida (A), también se prefiere para el elastómero un elastómero modificado - tal y como se proporciona por modificación en presencia o ausencia de un iniciador de radicales, por ejemplo, mediante un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$  insaturado o un anhídrido del mismo, o acrilamida o un derivado de la misma.

20 El contenido en este componente de resina de poliamida o de elastómero adicional generalmente no es superior a 30% en masa en la resina de poliamida (A) y, preferentemente, no es superior a 20% en masa y particularmente no es superior a 10% en masa.

La resina de poliamida (A) también se puede utilizar mezclada con una sola resina de poliamida o con una pluralidad de resinas de poliamida.

25 Una única selección o una pluralidad de selecciones, por ejemplo, de resinas de poliéster, resinas de poliolefina, resinas de poli(sulfuro de fenileno), resinas de policarbonato, resinas de polifeniléter y resinas de poliestireno, también se pueden mezclar dentro de un intervalo que no perjudique los objetos y efectos de la presente invención.

### 3. El material fibroso (B)

30 El material fibroso (B) utilizado en la presente invención se puede ejemplificar por fibras de vidrio; fibras de carbono; fibras vegetales (incluidas las fibras de kenaf y bambú); fibras inorgánicas tales como fibra de alúmina, fibra de boro, fibras cerámicas y fibras de metal (por ejemplo, fibra de acero); y fibras orgánicas tales como fibras de aramida, fibras de polioximetileno, fibras de poliamida aromática, fibras de poliparafenilbenzobisoxazol y fibras de polietileno de peso molecular ultraelevado. El uso de fibras de carbono se prefiere en particular entre las anteriores porque las fibras de carbono, aunque tienen un peso ligero, tienen características excelentes tales como resistencia elevada y módulo de elasticidad elevado. Las fibras de carbono a base de poliácilonitrilo y las fibras de carbono a base de brea, se utilizan preferiblemente para la fibra de carbono.

40 Estos materiales fibrosos (B) pueden tener una variedad de configuraciones, por ejemplo, un material fibroso proporcionado simplemente alineando un monofilamento o multifilamento en una única dirección o en una intersección alternante, una tela tal como un tejido de punto, una tela no tejida o una estera. Una configuración de monofilamento, de tela, de tela no tejida o de estera se prefiere entre las anteriores. También se prefiere el uso de una impregnación previa según se proporciona por apilamiento o la estratificación de las anteriores y la impregnación con, por ejemplo, un aglutinante.

45 El diámetro promedio de la fibra de material fibroso (B) es preferiblemente de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 3 a 50  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente de 4 a 20  $\mu\text{m}$ , y particularmente preferiblemente de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Cuando el diámetro promedio de partícula está en este intervalo, el procesamiento es fácil y la pieza moldeada obtenida tiene un módulo de elasticidad y resistencia excelentes. El diámetro promedio de partícula se puede medir mediante la observación con, por ejemplo, un microscopio electrónico de barrido (SEM). El diámetro de al menos 50 fibras seleccionadas al azar se mide y luego se calcula el diámetro de fibra promedio en número.

50 La finura del material fibroso (B) es preferiblemente de 20 a 3.000 tex, y más preferiblemente es de 50 a 2.000 tex. Cuando la finura está en este intervalo, el procesamiento es fácil y la pieza moldeada obtenida tiene un módulo de elasticidad y resistencia excelentes. La finura se puede determinar mediante la determinación del peso de las fibras largas de longitud seleccionada libremente y la conversión al peso por 1.000 m. Con respecto al recuento de filamentos, en general se usan preferiblemente de aproximadamente 500 a 30.000 fibras de carbono.

55 La longitud de la fibra de material fibroso (B) presente en el material compuesto de tipo poliamida de la presente invención, expresada como la longitud promedio de las fibras, es de al menos 1 cm, más preferiblemente de al menos 1,5 cm, incluso más preferiblemente de al menos 2 cm, y en particular preferiblemente de al menos 3 cm. El

límite superior de la longitud promedio de fibra puede variar en función de la aplicación particular, pero preferiblemente no es superior a 500 cm, más preferiblemente no es superior a 300 cm, y aún más preferiblemente no es superior a 100 cm.

5 No existen limitaciones particulares para el método de medición de la longitud promedio de fibra en el material compuesto, pero, por ejemplo, la longitud se puede medir en las fibras que quedan después de que la resina de poliamida se ha disuelto mediante disolución del material compuesto en hexafluoroisopropanol (HFIP). La medición se puede llevar a cabo mediante observación visual o, dependiendo de las circunstancias, mediante observación, por ejemplo, con un microscopio óptico o un microscopio electrónico de barrido (SEM). La longitud de 100 fibras seleccionadas al azar se mide y luego se calcula la longitud promedio de fibra en número.

10 No existen limitaciones particulares para la longitud promedio de fibra del material de partida antes del uso del material fibroso que se emplea, pero, desde el punto de vista de lograr una buena capacidad de procesamiento de moldeo, se prefiere el intervalo de 1 a 10.000 m, de aproximadamente 100 a 7.000 m es más preferido, y de aproximadamente 1.000 a 5.000 m es aún más preferido.

15 El material fibroso (B) utilizado en la presente invención no se tiene que utilizar en forma de hebra cortada - tal como se ha utilizado hasta ahora en los materiales compuestos reforzados con fibras - proporcionada por la agrupación de la hebra de fibra recogida y el corte a una longitud prescrita. En una realización más preferida de la presente invención, se utiliza una fibra más larga que esta para el material fibroso (B), y, a diferencia del caso en el que una resina se mezcla en estado fundido con la hebra cortada hasta ahora utilizada frecuentemente y se realiza una granulación, el material compuesto se obtiene utilizando un material de fibra larga como tal mediante apilamiento del mismo con la resina de poliamida (A) y la aplicación de calor y presión a la misma para efectuar la impregnación. El uso de un material fibroso (B) que presenta una configuración de fibra larga hace que sea posible mejorar el módulo de elasticidad y la resistencia de la pieza moldeada obtenida, más que en el caso de un material de moldeo que utiliza hebras cortadas convencionales o material fibroso en el que lo que se conoce como fibra larga se ha roto. El uso de un material fibroso de fibra larga también hace que sea posible la generación de anisotropía en la resistencia de la pieza moldeada, por ejemplo, para mejorar la resistencia en una dirección prescrita del moldeo. Además, la etapa de producción de hebras cortadas se puede omitir y entonces se puede reducir el coste de producción.

20

25

Sin embargo, la presente invención ciertamente no excluye la utilización conjunta de una fibra corta (D) del material fibroso (B). En el caso de uso conjunto de la fibra corta (D), el diámetro promedio de partícula de la fibra corta (D) es preferiblemente menor que el diámetro promedio de la fibra del material fibroso (B).

30 Con el fin de mejorar la humectabilidad y la adherencia interfacial con la resina de poliamida (A), un grupo funcional que es reactivo con la resina de poliamida está presente preferiblemente en la superficie del material fibroso.

Un ejemplo preferido de la presencia de un grupo funcional que es reactivo con la resina de poliamida es un material fibroso que ha sido sometido a un tratamiento superficial, por ejemplo, con un agente de tratamiento de superficie o un agente de encolado.

35 El agente de tratamiento superficial se puede ejemplificar con agentes de tratamiento de superficie que comprenden un compuesto funcional, tal como un compuesto epoxídico, un compuesto acrílico, un compuesto de isocianato, un compuesto de silano, un compuesto de titanato, por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento de titanato, en donde se prefieren los agentes de acoplamiento de silano.

40 El agente de acoplamiento de silano se puede ejemplificar por compuestos de triariloxisilano y compuestos de trialcoxisilano tal como aminopropiltriethoxisilano, fenilaminopropiltrimetoxisilano, glicidilpropiltriethoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano, y por silanos de ureido, silanos de sulfuro, vinilsilanos, silanos de imidazol.

45 Ejemplos preferidos del agente de encolado son resinas epoxídicas, por ejemplo, resinas epoxídicas de tipo bisfenol A y resinas de éster de vinilo que son resinas de epoxi acrilato que tienen el grupo acrílico o metacrílico en cada molécula, por ejemplo, resinas de éster vinílico de tipo bisfenol A, resinas de éster vinílico de tipo novolac, resinas de éster vinílico bromado. El agente de encolado también puede ser una resina modificada con uretano, por ejemplo, una resina epoxídica o una resina de éster vinílico.

#### 4.1 Producción de la película o la fibra de resina de poliamida (A)

50 Se pueden utilizar métodos conocidos para convertir la resina de poliamida (A) en forma de película o fibra. Por ejemplo, la fibra se puede producir a partir de gránulos de resina de poliamida por hilatura en estado fundido, o se puede utilizar un método en el que una película se moldea de forma continua mediante la extrusión de la resina desde una extrusora.

Cuando la resina de poliamida (A) es muy rígida, como consecuencia la producción de una película fácil o estable es problemática.

55

## 4.2 La película de resina de poliamida (A)

En un método preferido de producción de una película de la resina de poliamida (A), se produce primero una película laminada de la resina de poliamida (A) descrita anteriormente y una resina de poliolefina (C), infra.

5 No hay limitaciones particulares en el método de producción de la película laminada, y se pueden utilizar métodos conocidos. En un método preferido, la resina de poliamida (A) se produce preferiblemente mezclando con cualquiera de los diversos aditivos, infra, y cualquier resina adicional opcional, y, utilizando esta composición de resina y la resina de poliolefina (C) descritas a continuación, se obtiene una película laminada de resina de poliamida (A)/resina de poliolefina (C) mediante coextrusión moldeando estas usando, por ejemplo, una coextrusora de boquilla en T, una coextrusora de inflación.

10 La película de resina laminada puede tener una estructura de bicapa con una capa de resina de poliolefina (C)/una capa de resina de poliamida (A) o una estructura de tres capas con una capa de resina de poliolefina (C)/una capa de resina de poliamida(A)/una capa de resina de poliolefina (C).

15 En el caso de la producción mediante coextrusión con boquilla de tipo T, las masas fundidas individuales de las resinas (A) y (C), proporcionadas mediante amasado y extrusión con una extrusora, se introducen en una boquilla de tipo T capaz de laminar 2 resinas/2 capas o de laminar 2 resinas/3 capas y se laminan en la misma y luego se extruyen desde la boquilla de tipo T como una película fundida. Se pueden establecer diversas relaciones de capa para la relación de capa entre las capas individuales, y la película fundida extruida se puede formar con un espesor de película prescrito mediante enfriamiento con aplicación de presión con un rodillo de enfriamiento.

20 Con respecto al espesor de la película laminada, la capa de resina de poliamida (A) es preferiblemente de 5 a 50  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente es de 10 a 30  $\mu\text{m}$ . Con más de 50  $\mu\text{m}$ , la película de resina de poliamida obtenida es demasiado gruesa, lo que se traduce después en un comportamiento de impregnación deficiente en el material fibroso (B) y/o una gran cantidad de deformación, por lo que es difícil obtener el material compuesto deseado. El límite inferior es preferiblemente de 5  $\mu\text{m}$ , basado en consideraciones de productividad.

25 El espesor de la capa de resina de poliolefina (C) es preferiblemente de 5 a 50  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de 10 a 30  $\mu\text{m}$ . Se prefiere un espesor de capa de resina de poliolefina (C) en el intervalo indicado, porque tiende a proporcionar una excelente capacidad de moldeo a la película de resina laminada. También se prefiere, ya que proporciona una excelente capacidad de desprendimiento de intercapa cuando la película laminada se desprende, debido a que proporciona una excelente capacidad de embobinado a la capa de resina de poliamida (A), y porque tiende a facilitar la producción de un rodillo de película de la resina de poliamida (A) que está exenta de arrugas de embobinado.

30 La resina de poliolefina (C) utilizada en el laminado es una resina proporcionada por la polimerización de un monómero de olefina, tal y como se tipifica por las resinas de polietileno y las resinas de polipropileno.

35 La resina de polietileno (C) se puede ejemplificar específicamente con polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad de alta presión (HPLDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), copolímero aleatorio de baja cristalinidad de etileno-1-buteno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-ácido acrílico y copolímero de etileno-éster de acrilato. Uno solo de éstos se puede utilizar solo, o dos o más se pueden usar en combinación. La resina de polipropileno se puede ejemplificar con homopolímeros de polipropileno y copolímeros de propileno en donde el propileno se copolimeriza con otra  $\alpha$ -olefina tal como etileno, 1-buteno o 1-hexeno.

40 La resina de poliolefina (C) es preferiblemente un homopolímero o un copolímero de polipropileno, un polietileno de baja densidad de alta presión (HPLDPE) o un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), mientras que el polietileno de baja densidad de alta presión (HPLDPE) es particularmente eficaz en términos de facilidad de desprendimiento y estabilidad de la capacidad de procesamiento del moldeo.

45 La resina de poliolefina (C) mostrará un rendimiento satisfactorio de desprendimiento con respecto a la resina de poliamida (A), pero un agente de liberación también se puede incorporar si es necesario. Por ejemplo, un agente de liberación a base de glicérido conocido se puede utilizar para el agente de liberación. Cuando se incorpora un agente de liberación, la cantidad de incorporación es de 0,1 a 10 partes en masa y preferentemente de 1 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de la resina de poliolefina (C).

50 Una película de la resina de poliamida (A) se produce mediante el desprendimiento de la capa de resina de poliolefina (C) de la película bicapa de la capa de resina de poliolefina (C)/capa de resina de poliamida (A) descrita anteriormente o la película laminada de tres capas con una capa de resina de poliolefina (C)/una capa de resina de poliamida(A)/una capa de resina de poliolefina (C). Esta etapa puede proporcionar una película de resina de poliamida (A) fina. El desprendimiento de la capa de resina de poliolefina (C) se puede llevar a cabo por cualquier método, pero en el ámbito industrial se lleva a cabo el desprendimiento, por ejemplo, con un rodillo de desprendimiento y la película de resina de poliamida (A) obtenida se enrolla.

55

Además del método de moldeo de película descrito anteriormente, la resina de poliamida (A) se puede procesar en forma de película por extrusión, como una capa única. En este caso, la película se moldea preferentemente usando un método que también ejecuta un proceso de texturado en la superficie de la película. Esto es eficaz, en particular, en los casos en que la ruptura es propensa a ocurrir cuando se lleva a cabo el adelgazamiento, con microtensión o tensión desigual aplicada durante el moldeo. Se cree que al texturizar la superficie, es decir, mediante la preparación de una película que tiene una superficie con textura de pico y valle que tiene picos microscópicos y valles en la superficie, la resistencia a la fricción entre la superficie de la película durante el moldeo de la película y el dispositivo receptor, por ejemplo, un rodillo, se puede hacer pequeña y la tensión impartida a la película se puede controlar para valores pequeños y uniformes y se puede evitar como resultado la ruptura de la película. Por otra parte, cuando se lleva a cabo el embobinado en forma de rodillo, la fricción entre las superficies de la película se puede reducir y el embobinado se puede llevar a cabo sin arrugas o pliegues y la tensión durante el embobinado se puede relajar y se puede evitar como resultado la ruptura de la película. Además, la productividad se mejora cuando se realiza un procesamiento posterior, por ejemplo, un corte longitudinal del rodillo de película con cierta anchura seleccionada, embobinar con otra película mediante laminación en seco, ya que se evita la fricción con el equipo y se evita de este modo la rotura.

La texturización se puede disponer en un solo lado de la película o se puede disponer en ambos lados, prefiriéndose con disposición en ambos lados delanteros y traseros.

Esta texturización se refiere a los patrones de texturización como se definen en sentido amplio, en donde una superficie microscópica de pico y valle que presenta diferencias de altura está presente, por ejemplo, la texturización de cuero, la texturización de satén, la texturización de grano de madera, la texturización de grano, la texturización de arrugas, la texturización de piedra.

Entre las anteriores se prefiere la texturización de satén.

La rugosidad superficial (Ra) de la película de resina de poliamida (A) texturizada preferiblemente es de 0,01 a 1  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente es de 0,015 a 0,8  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente de 0,1 a 0,6  $\mu\text{m}$ , y particularmente de 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$ .

Con menos de 0,01  $\mu\text{m}$ , la fuerza de fricción entre la película y el equipo de moldeo de película no se puede reducir de manera satisfactoria y puede tener lugar entonces la ruptura de la película durante la operación de moldeo, debido a la tensión aplicada a la película. Además, la fuerza de fricción de película a película tampoco se reduce adecuadamente, y esto puede dar como resultado la introducción de arrugas o pliegues durante el embobinado de la película en forma de rodillo, lo que puede deteriorar el valor del producto. La apariencia de la película se puede degradar por encima de 1  $\mu\text{m}$ .

En el caso de texturización de pico y valle de la superficie de la película de resina de poliamida (A), la distancia entre los picos adyacentes en la texturización es preferiblemente de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,2 a 0,9  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente de 0,5 a 0,8  $\mu\text{m}$ , y particularmente de 0,6 a 0,7  $\mu\text{m}$ . Cuando se cumplen estos intervalos, la rotura de la película durante las operaciones de moldeo se puede detener fácilmente, porque la fuerza de fricción entre la película y el equipo de moldeo de la película se puede reducir de manera satisfactoria y se puede relajar entonces la tensión aplicada a la película. Además, debido a que la fuerza de fricción de película a película se reduce satisfactoriamente, la introducción de arrugas o pliegues durante el embobinado de la película en forma de rodillo se puede evitar fácilmente. La ruptura de la película durante el procesamiento posterior de la película también se puede evitar fácilmente.

La rugosidad superficial (Ra) de la superficie de la película y la distancia entre picos adyacentes en la texturización, se pueden medir utilizando un microscopio de sonda de barrido.

En términos específicos, utilizando un microscopio de sonda de barrido (SPI3800N SPA400) de SII Nano-Technology Inc., en el modo AFM, se obtiene una curva de perfil de la superficie de la película mediante la realización de una exploración por medición del microscopio de fuerza atómica, de la superficie de la película sobre un intervalo cuadrado de 40  $\mu\text{m}$ . Aplicando el método descrito en el documento JIS R1683:2007 a la película, la rugosidad media aritmética de la superficie se determina a partir de la curva de perfil obtenida y ésta se toma como la rugosidad de la superficie Ra.

Con respecto a la distancia entre los picos adyacentes en la texturización, se obtiene una curva de perfil de la superficie de la película llevando a cabo la misma medición que para Ra y la distancia entre picos adyacentes en la texturización se mide a partir de esta curva de perfil y se determina como el promedio para diez puntos seleccionados al azar. Los detalles de las condiciones de medición se proporcionan a continuación.

modo de medición: modo AFM

barrido: 150  $\mu\text{m}$

55 área de medición: 40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$

cantidad de deflexión: -0,1

frecuencia de exploración: 1,00 Hz

puntos de datos X: 512

puntos de datos Y: 512

5 ménsula: SN-AF01 triangular de 100 µm

10 La película de resina de poliamida (A) obtenida tal y como se ha descrito anteriormente tiene un espesor de preferiblemente 5 a 100 µm, más preferiblemente de 10 a 60 µm, incluso más preferiblemente de 10 a 40 µm, y de forma particularmente preferible de 10 a 30 µm. Con más de 100 µm, la película de resina de poliamida obtenida es demasiado gruesa, lo que se traduce después en un comportamiento de impregnación deficiente en el material fibroso (B) y/o una gran cantidad de deformación, por lo que es difícil obtener el material compuesto deseado. El límite inferior es preferiblemente de 5 µm basado en consideraciones de productividad.

#### 4.3 La fibra de resina de poliamida (A)

15 Cuando se utiliza la resina de poliamida (A) como material fibroso, que puede ser, por ejemplo, una fibra, un monofilamento, un multifilamento, un hilo, una fibra trenzada, un hilo retorcido, una cuerda, una fibra estirada, una soga, una fibra en la que el denier varía en la dirección de la longitud, una fibra en la que la superficie de la fibra es rugosa, una tela tejida con lo anterior, un hilo o una tela no tejida.

20 Con respecto a la finura de la fibra de resina de poliamida (A), la finura total es preferiblemente de 10 a 100 tex. El uso de este intervalo tiende a proporcionar una excelente capacidad de conformado, por ejemplo, una excelente difusión de la fibra de resina de poliamida (A). La finura total es más preferiblemente de 20 a 80 tex y aún más preferiblemente de 30 a 60 tex. La finura del monofilamento es preferiblemente de 0,1 a 3 tex, más preferiblemente de 0,3 a 2 tex, y aún más preferiblemente de 0,5 a 1 tex. El uso del intervalo indicado tiende a proporcionar una resistencia excelente a la fibra de resina de poliamida (A) y proporcionar una excelente capacidad de procesamiento cuando la resina de poliamida (A) se impregna en el material fibroso (B).

25 La finura total se puede determinar midiendo el peso de cualquier longitud del multifilamento y convirtiendo al peso por 1.000 m. La finura del monofilamento se puede determinar dividiendo la finura total por el número de filamentos en el multifilamento.

La resistencia a la tracción de la fibra es preferiblemente 1 a 10 gf/d, más preferiblemente de 2 a 6 gf/d y aún más preferiblemente de 3 a 5 gf/d.

30 Entre lo anterior, la fibra de resina de poliamida (A) es preferentemente un multifilamento y preferiblemente tiene una resistencia a la tracción de 2 a 5 gf/d.

La resistencia a la tracción se determina como la resistencia por unidad de finura mediante la realización de ensayos de tracción en el multifilamento a 23°C/50% de RH, usando un medidor de tracción y dividiendo la tensión máxima por la finura.

#### 5. Producción de material compuesto de resina de poliamida (A)/material fibroso (B)

35 La resina de poliamida (A) en forma de película o en forma de fibra se apila con el material fibroso (B); la totalidad o al menos una porción de la resina de poliamida (A) se funde y se impregna en la capa de material fibroso (B); y el producto resultante de la impregnación se consolida (compacta) mediante la aplicación de calor y presión para producir un material compuesto. El apilamiento del material fibroso (B) y la resina de poliamida (A) en forma de película o en forma de fibra se puede realizar por un método conocido; por ejemplo, mientras que la película o la fibra de la resina de poliamida (A) está siendo transportada sobre rodillos, el material fibroso se puede alimentar conjuntamente y la laminación se puede realizar con un rodillo de presión.

40 El procedimiento de impregnación de la resina de poliamida (A) en el material fibroso (B) se lleva a cabo preferiblemente mediante la aplicación continua de presión a través de una pluralidad de rodillos en una atmósfera calentada. La aplicación continua de presión hace que sea posible expulsar el aire incorporado dentro del material fibroso (B) desde el material compuesto o desde la pieza moldeada obtenida por moldeo del material compuesto y por lo tanto hace que sea posible reducir al mínimo los huecos en el material compuesto o en la pieza moldeada obtenida al moldear el material compuesto.

45 Si bien no hay limitaciones particulares del material del rodillo, un rodillo que tiene una superficie de rodillo recubierta con fluororesina se usa preferiblemente con el fin de evitar que la resina de poliamida (A) se pegue al rodillo durante la aplicación de calor y presión.

50 Cuando en la etapa de aplicación de presión mencionada anteriormente se emplea una etapa en la que se presiona la bobina enrollada de material fibroso (B), mientras que se impregna con la película o la fibra de resina de poliamida

(A), o una etapa en la que se presiona el monofilamento de material fibroso (B) enrollado a una bobina, mientras que se alimenta hacia fuera, con la película o la fibra de resina de poliamida (A), el diámetro promedio de fibra del material fibroso (B) es preferiblemente de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 3 a 50  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente de 4 a 20  $\mu\text{m}$ , y particularmente preferible de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Cuando se utiliza este intervalo, el material compuesto o la pieza moldeada obtenida a partir del mismo, tiende a tener una excelente resistencia.

La película o la fibra de resina de poliamida (A) para la etapa de impregnación tiene preferiblemente una cierta capacidad térmica de cristalización, y se prefiere una capacidad térmica de cristalización de al menos 5 J/g. Este ajuste de la capacidad térmica de cristalización de la película o la fibra de resina de poliamida (A) da como resultado una disolución fácil y una fusión de la resina de poliamida (A), una energía reducida para el calentamiento y aplicación de presión durante la impregnación, y un acortamiento del tiempo requerido para el proceso de impregnación. La capacidad térmica de cristalización es más preferiblemente de 6 a 60 J/g y aún más preferiblemente de 10 a 50 J/g. La capacidad térmica de cristalización a la que se hace referencia en la presente invención es la cantidad de capacidad térmica para el pico exotérmico durante la elevación de la temperatura tal y como se observa durante la medición DSC. Para su medición, por ejemplo, la capacidad térmica de cristalización se puede determinar a partir del pico exotérmico observado por calentamiento desde la temperatura ambiente con una tasa de aumento de temperatura de 10°C/minuto, hasta al menos la temperatura del punto de fusión esperado usando un "DSC-60" de Shimadzu Corporation, un tamaño de muestra de aproximadamente 5 mg y un flujo de nitrógeno de 30 ml/minuto para la atmósfera de gas.

La película o la fibra de resina de poliamida (A) contiene preferiblemente una cierta cantidad de humedad en la etapa de impregnación, porque esta ejerce un efecto plastificante. Este contenido en humedad es preferiblemente de 0,01 a 0,15% en masa. Al tener el contenido en humedad en este intervalo, la fluidez se puede mejorar durante la impregnación de la película o la fibra de resina de poliamida (A) y se facilita la penetración dentro del material fibroso (B), mientras que estarán presentes pocas burbujas en el material compuesto o la pieza moldeada obtenida por moldeo del material compuesto y se puede evitar la formación de espuma inducida por humedad. El contenido en humedad es más preferiblemente de 0,04 a 0,12% en masa y aún más preferiblemente de 0,05 a 0,1% en masa. El contenido en humedad se puede determinar mediante medición utilizando el método de Karl Fischer durante 30 minutos en el punto de fusión de la resina de poliamida (A) - 5°C.

La aplicación de calor y presión se puede llevar a cabo utilizando un apilamiento de al menos una pluralidad de capas en las que el material fibroso (B) se apila o se lamina con la película o la fibra de resina de poliamida (A). Al apilar se emplea al menos una pluralidad de capas, la aplicación de calor y presión se lleva a cabo de manera deseable en un apilamiento de al menos dos capas y preferiblemente de al menos cinco capas de un laminado de la película de resina de poliamida (A)/material fibroso (B), en donde el apilamiento se ha realizado de manera que tenga ambos lados exteriores del apilamiento de capa de resina de poliamida.

La temperatura durante la aplicación de calor y presión para la impregnación de la resina de poliamida (A) en la capa de material fibroso (B) con la formación de un solo artículo del mismo, debe ser al menos una temperatura a la que la resina de poliamida (A) se vuelva termoplástica. Aunque esto puede variar en función del tipo y del peso molecular de la resina de poliamida (A), se prefiere generalmente el intervalo de temperatura desde al menos la temperatura de transición vítrea de la resina de poliamida (A) + 10°C, hasta la temperatura de degradación térmica - 20°C. Para una resina de poliamida (A) que tiene un punto de fusión, se prefiere al menos el punto de fusión + 10°C y al menos el punto de fusión + 20°C es más preferido. Al llevar a cabo la aplicación de calor y presión en el intervalo de temperatura indicado, se puede llevar a cabo una mejor impregnación de la resina de poliamida (A) en el material fibroso (B), en tanto que una tendencia al alza se observa para las propiedades del material compuesto y la pieza moldeada proporcionada por moldeo del material compuesto. Cuando la resina de poliamida (A) tiene dos o más puntos de fusión, el punto de fusión al que se hace referencia en esta memoria es la temperatura de la parte superior del pico endotérmico a la temperatura mayor o más alta.

La presión de prensado durante la aplicación de presión es preferiblemente de al menos 0,1 MPa y más preferiblemente de al menos 0,5 MPa y en particular preferentemente de al menos 1 MPa. La aplicación de calor y presión se lleva a cabo preferiblemente a presión reducida y de forma especialmente preferente se lleva a cabo a vacío. Las operaciones bajo esta condición son las preferidas ya que esto inhibe la presencia residual de burbujas en el material compuesto resultante.

La capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) presente en el material compuesto es preferiblemente de al menos 5 J/g, en los casos en que el material compuesto de la presente invención se calienta más y se funde y se procesa en una pieza moldeada. La capacidad térmica de cristalización es más preferiblemente de 6 a 60 J/g y es aún más preferentemente de 10 a 50 J/g. Cuando se satisface este intervalo, se obtiene una excelente capacidad de moldeo cuando el material compuesto se procesa en una pieza moldeada. Además, el material compuesto muestra una flexibilidad adecuada que proporciona excelentes características de embobinado cuando el material compuesto se va a almacenar embobinado en forma de rodillo.

El material compuesto de la presente invención producido como se ha descrito anteriormente puede ser un sólido, un semisólido o un sólido viscoso, pero no hay limitaciones particulares sobre su estado. En general, será un sólido o semisólido. El material compuesto preferentemente se puede almacenar embobinado en un rodillo. Además,

debido a la resina de poliamida (A), es termoplástico, se pueden preparar piezas moldeadas a través de una variedad de métodos de moldeo, sometiendo el material compuesto a un tratamiento térmico adicional.

5 La relación de área de resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal del material compuesto de la presente invención es preferiblemente de 20/80 a 80/20. La resistencia del material compuesto y de las piezas  
 10 moldeadas obtenidas a partir del mismo tiende a ser aún mejor cuando se cumple este intervalo. La relación de área en la sección transversal es más preferiblemente de 30/70 a 70/30 y aún más preferiblemente de 40/60 a 60/40. Para el caso en el que el material fibroso (B) está orientado en una sola dirección, la sección transversal a la que se hace referencia en esta memoria indica la sección transversal perpendicular a la dirección longitudinal del material fibroso (B). Para el caso en el que el material fibroso (B) está orientado en una pluralidad de direcciones, cualquier  
 15 dirección individual se selecciona entre la pluralidad de direcciones de orientación y la sección transversal es entonces la superficie perpendicular a la dirección longitudinal del material fibroso (B) que tiene esa orientación. Cuando el material fibroso (B) no está orientado, cualquier dirección individual en el material compuesto se utiliza para la sección transversal. La relación de área de resina de poliamida (A)/material fibroso (B) se puede determinar mediante la observación de la sección transversal con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

15 Puesto que la resina de poliamida fundida se puede someter a flujo de salida durante la aplicación de calor y presión, la relación de área en la sección transversal del material compuesto puede no ser necesariamente la relación de área que se puede calcular a partir de la masa de la resina de poliamida (A) utilizada, la masa de material fibroso (B) usado, y sus densidades. Se obtiene una excelente resistencia para el moldeo al llevar la relación de área al intervalo indicado anteriormente.

20 El material compuesto de la presente invención se puede preparar en forma de un material compuesto compacto o consolidado que tiene pocos huecos, y la relación de área de hueco en la sección transversal es preferiblemente no superior a 5%, más preferiblemente no superior a 3% y aún más preferiblemente no superior a 2%. La sección transversal a la que se hace referencia en esta memoria tiene la misma definición que la sección transversal para la relación de área descrita previamente de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal. La  
 25 relación de área de hueco en la sección transversal se puede determinar por observación SEM.

#### 6. Producción de piezas moldeadas a partir de material compuesto

El material compuesto proporcionado por los métodos descritos anteriormente tiene preferiblemente una estructura en la que ambas de sus superficies están formadas por una capa de resina de poliamida (A).

30 El material compuesto de la presente invención, ya que comprende un material de resina termoplástica, se puede usar como un material de moldeo, ya sea directamente o cortado en una forma y tamaño deseados. Se puede obtener una variedad de piezas moldeadas calentando preferiblemente el material compuesto de la presente invención y después introduciéndolo preferiblemente en un molde calentado, moldeando y desmoldeando. Esta operación de conformado no se limita a métodos que utilizan un molde y, por ejemplo, también se puede realizar usando rodillos. El material compuesto también se puede moldear preferiblemente mediante calentamiento y, a  
 35 continuación, preferiblemente mediante la aplicación de presión usando rodillos calentados.

La temperatura de calentamiento en los casos en los que se aplica calor al material compuesto durante el moldeo es preferiblemente desde el punto de fusión de la resina de poliamida (A) a su punto de fusión + 30°C. La presión durante el moldeo es preferiblemente de al menos 0,1 MPa, más preferiblemente de al menos 0,5 MPa, e incluso más preferiblemente de al menos 1 MPa. La temperatura del molde (preferiblemente una boquilla) durante el moldeo  
 40 es preferiblemente de 70 a 150°C, más preferiblemente de 80 a 130°C y aún más preferiblemente de 90 a 120°C.

No hay limitaciones particulares en el método para convertir el material compuesto de la presente invención a una pieza moldeada, y se pueden utilizar las tecnologías conocidas hasta ahora; por ejemplo, se puede emplear moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por compresión a vacío, conformado a presión.

45 Una pieza moldeada obtenida por moldeo del material compuesto también se puede someter a un tratamiento térmico adicional. Someter la pieza moldeada a un tratamiento térmico sirve para proporcionar una pequeña deformación y para hacer posible mejoras adicionales en la estabilidad dimensional. La temperatura del tratamiento térmico es preferiblemente de 80 a 180°C, más preferiblemente de 100 a 170°C e incluso más preferiblemente 120 a 160°C. Cuando se cumple el intervalo indicado, la cristalización de la resina de poliamida (A) tiene lugar rápidamente, hay poca deformación en la pieza moldeada obtenida, y la estabilidad dimensional se puede mejorar  
 50 más.

La capacidad térmica de la cristalización de la resina de poliamida (A) en la pieza moldeada es preferiblemente menor de 5 J/g. La resistencia de la pieza moldeada tiende a mejorar adicionalmente mediante cristalización en este intervalo. La capacidad térmica de cristalización es más preferiblemente menor de 4 J/g y aún más preferiblemente menor de 3 J/g.

55 La relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal para una pieza moldeada obtenida por moldeo del material compuesto es preferiblemente de 20/80 a 80/20. Cumplir este intervalo tiende a proporcionar mejoras adicionales en la resistencia de la pieza moldeada. La relación de área en la sección

transversal es más preferiblemente de 30/70 a 70/30 y aún más preferiblemente de 40/60 a 60/40. La relación de área de la sección transversal de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) se puede determinar para la pieza moldeada por el mismo método que para la medición de la relación de área en el material compuesto.

5 La pieza moldeada obtenida por moldeo del material compuesto se ejecuta preferiblemente como una pieza moldeada compactada o consolidada con pocos huecos. La relación de área de hueco en la sección transversal es preferiblemente no superior a 5%, más preferiblemente no superior a 3% e incluso más preferiblemente no superior a 2%. La relación de área de hueco en la sección transversal en la pieza moldeada se puede determinar por el mismo método que se utiliza para medir la relación de área de hueco en el material compuesto.

10 La longitud de la fibra de material fibroso (B) presente en una pieza moldeada obtenida por moldeo del material compuesto, expresada como la longitud promedio de fibra, es de al menos 1 cm, más preferiblemente de al menos 1,5 cm, incluso más preferiblemente de al menos 2 cm y de forma particularmente preferible de al menos 3 cm. El límite superior para la longitud promedio de fibra variará con la aplicación particular, pero preferiblemente no es superior a 500 cm, más preferiblemente no es superior a 300 cm y aún más preferiblemente no es superior a 100 cm.

15 No existen limitaciones particulares para el método de medición de la longitud promedio de fibra en una pieza moldeada, pero, por ejemplo, la longitud se puede medir en las fibras que quedan después de que la resina de poliamida se ha disuelto mediante disolución del material compuesto en hexafluoroisopropanol (HFIP). La medición se puede llevar a cabo mediante observación visual o, dependiendo de las circunstancias, mediante observación, por ejemplo, con un microscopio óptico o un microscopio electrónico de barrido (SEM). La longitud de 100 fibras seleccionadas al azar se mide y luego se calcula la longitud promedio de fibra en número (promedio en número).

20 Cuando una pieza moldeada está destinada a una aplicación o servicio en donde la suavidad de la superficie o una presentación de alta calidad es un requisito particular, una capa de resina de poliamida se coloca preferiblemente también en la superficie de la pieza moldeada obtenida. Los siguientes métodos, por ejemplo, se pueden utilizar para colocar esta capa de resina de poliamida: estratificar, calentar y unir por fusión una película de resina de poliamida en la superficie de la pieza moldeada; sumergir la pieza moldeada en una masa fundida de resina de poliamida; y aplicar un recubrimiento de polvo de resina de poliamida y después fundir.

En aquellos casos en los que una capa de resina de poliamida se coloca adicionalmente en la superficie de la pieza moldeada, el espesor de la capa de poliamida es preferiblemente de 1 a 1.000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 3 a 500  $\mu\text{m}$  y de forma particularmente preferible de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .

30 La resina utilizada para la capa de resina de poliamida es preferiblemente la resina de poliamida (A), pero no se limita necesariamente a la misma, y también se pueden utilizar otras resinas de poliamida, por ejemplo, poliamida 6, poliamida 66, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 46, poliamida 6/10, poliamida 6/12, poliamida 6/66, y así sucesivamente.

## 7. Otros componentes para la resina de poliamida (A)

### 35 7.1 Fibra corta (D)

La resina de poliamida (A) también contiene preferiblemente fibras cortas (D) del material fibroso (B). Esta fibra corta (D) del material fibroso (B) tiene una longitud de fibra promedio menor que la del material fibroso (B) y preferiblemente tiene también un diámetro promedio de la fibra menor que el del material fibroso (B). Un ejemplo específico y típico es la llamada hebra cortada. En ejemplos preferentes de la misma, el diámetro de fibra promedio es de 1 a 100  $\mu\text{m}$  y en especial de 3 a 50  $\mu\text{m}$  y la longitud de fibra promedio es de 0,02 a 30 mm y en particular de 0,1 a 20 mm. Esta fibra corta (D) se compone preferiblemente de forma preliminar de la resina de poliamida (A). La fibra corta (D) puede ser del mismo tipo que el material fibroso (B) o puede ser de un tipo diferente, pero se prefiere el uso del mismo tipo que el material fibroso (B).

45 Al tener la fibra corta (D) material fibroso presente, las fibras cortas se extienden después o penetran en detalle o en regiones finas del material compuesto o de la pieza moldeada obtenida por moldeo del material compuesto, y esto tiende a aumentar la resistencia, en particular, incluso en aquellos casos en los que la pieza moldeada tiene, por ejemplo, una región en el extremo en forma de L o una región bisagra. Por otro lado, la resistencia puede ser insatisfactoria cuando una fibra corta de este tipo se utiliza exclusivamente para el material fibroso (B) desde el principio.

50 Los aditivos también se pueden añadir a la resina de poliamida (A) dentro de un intervalo que no perjudique los efectos de la presente invención. Estos aditivos se pueden ejemplificar con estabilizantes tales como inhibidores de la oxidación y estabilizantes térmicos, agentes que mejoran la resistencia a la hidrólisis, estabilizadores para la intemperie, deslustradores, absorbentes de ultravioleta, agentes de nucleación, plastificantes, dispersantes, retardantes de llama, inhibidores estáticos, inhibidores de la decoloración, inhibidores de la gelificación, colorantes, agentes de liberación.

55

## 7.2 Estabilizadores

Un estabilizador (inhibidor de la oxidación, estabilizador térmico) se incorpora preferiblemente en la resina de poliamida (A) de la presente invención. Ejemplos preferidos de este estabilizador son estabilizadores orgánicos, tales como tipos de fósforo, tipos de fenol impedido, tipos de amina impedida, tipos de anilida oxálico, tipos de azufre orgánico y tipos de aminas aromáticas secundarias, así como inhibidores de la oxidación de tipo amina y estabilizadores inorgánicos tales como compuestos de cobre y haluros. Se prefieren los compuestos de fosfito y los compuestos de fosfonito para los estabilizadores de tipo fósforo.

Los compuestos de fosfito se pueden ejemplificar con diestearil pentaeritritol difosfito, dinonilfenil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-etilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-isopropilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tri-t-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-t-octilfenil) pentaeritritol difosfito y bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito, en donde bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil) pentaeritritol difosfito y bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito son particularmente preferidos.

Los compuestos de fosfonito se pueden ejemplificar con tetraquis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tetraquis(2,5-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tetraquis(2,3,4-trimetilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tetraquis(2,3-dimetil-5-etilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tetraquis(2,6-di-t-butil-5-etilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tetraquis(2,3,4-tributilfenilo)-4,4'-bifenilendifosfonito y tetraquis(2,4,6-tri-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, en donde tetraquis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito es particularmente preferido.

Los estabilizadores de tipo fenol impedido se pueden ejemplificar con 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanodiol, tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2- $\beta$ -(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilen glicol, éster dietílico de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno, bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2-tiodietileno, tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)isocianurato y N,N'-hexametilenbis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamida). 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, bis[3-(3,5-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanediol, tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de eritritol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2- $\beta$ -(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano y N,N'-hexametilenbis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamida) se prefieren entre los anteriores.

Los estabilizadores de tipo amina impedida se pueden ejemplificar con los compuestos de amina impedida bien conocidos que tienen la estructura principal 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Los compuestos de tipo amina impedida se pueden ejemplificar específicamente con 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-acriloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenilacetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-etilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) carbonato, oxalato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), malonato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), adipato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), tereftalato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)etano,  $\alpha,\alpha'$ -bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) p-xileno, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)tolueno, 2,4-dicarbamato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilen-1,6-dicarbamato, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)benzeno-1,3,5-tricarboxilato, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)benzeno-1,3,4-tricarboxilato, 1-[2-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}butil]-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el condensado de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y  $\beta, \beta, \beta'$ -tetrametil-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecano]dietanol, policondensado de dimetil succinato-1-(2-hidroxietil)-4-hidroxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 1,3-benzenodicarboxamida-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo).

Los siguientes son ejemplos de estabilizadores de tipo amina impedida, disponibles en el mercado: los productos "ADK STAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-67, LA-63P, LA-68LD, LA-77, LA-82 y LA-87" de ADEKA CORPORATION; los productos "TINUVIN 622, 944, 119, 770 y 144" de Ciba Specialty Chemicals Inc.; el producto "SUMISORB 577" de Sumitomo Chemical Company; los productos "CYASORB UV-3346, 3529 y 3853" de American Cyanamid Company; y el producto "Nylostab S-EED" de Clariant Japan.

Los inhibidores de la oxidación de tipo amina son compuestos de tipo amina distintos de los estabilizadores de tipo amina impedida, descritos anteriormente, y, por ejemplo, se puede utilizar el producto de la reacción de 2,4,4-trimetilpenteno con N-fenilbencenammina (IRGANOX 5057), que está disponible comercialmente bajo el nombre comercial indicado de Ciba Specialty Chemicals Inc., y difenilamina octilada (NOCRAC AD-F), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (NOCRAC DP), N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina (NOCRAC 810-NA), N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (NOCRAC 6C), N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina (NOCRAC White), polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (NOCRAC 224) y 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina (NOCRAC AW), que están disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales indicados en Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Los ejemplos preferidos de estabilizadores de tipo anilida oxálica son 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxanilida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de o- y p-metoxi-disustituida-oxanilida, y mezclas de o- y p-etoxi-disustituida-oxanilida.

- 5 Los estabilizadores de tipo azufre orgánico se pueden ejemplificar mediante compuestos de tioácidos orgánicos tales como tiodipropionato de didodecilo, tiodipropionato de ditetradecilo tiodipropionato de dioctadecilo, tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y tiobis(N-fenil-β-naftilamina); compuestos de mercaptobenzoimidazol tales como 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoimidazol, 2-mercaptometilbenzoimidazol y sales metálicas de 2-mercaptometilbenzoimidazol y 2-mercaptobenzoimidazol; compuestos de ácido ditiocarbámico tales como sales metálicas de ácido dietilditiocarbámico y sales metálicas de ácido dibutilditiocarbámico; compuestos de tiourea tales como 1,3-bis(dimetilaminopropil)-2-tiourea y tributiltiourea; así como monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dibutilditiocarbamato de níquel, isopropil xantato de níquel y tritiofosfito de trilaurilo.

- 15 Los preferidos entre los anteriores son compuestos de mercaptobenzoimidazol, compuestos de ácido ditiocarbámico, compuestos de tiourea y compuestos de tioácido orgánico, mientras que los compuestos de mercaptobenzoimidazol y los compuestos de tioácido orgánico son más preferidos. Los compuestos de tioéter que tienen una estructura de tioéter, en particular, se pueden utilizar de forma adecuada para llevar a cabo una reducción mediante la aceptación de oxígeno desde una sustancia oxidada. Específicamente, 2-mercaptobenzoimidazol, 2-mercaptometilbenzoimidazol, tiodipropionato de ditetradecilo, tiodipropionato de dioctadecilo y tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol son más preferidos; tiodipropionato de ditetradecilo, tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y 2-mercaptobenzoimidazol son aún más preferidos; y se prefiere particularmente tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol.

El peso molecular del compuesto orgánico de azufre será generalmente de al menos 200 y es preferiblemente de al menos 500, mientras que su límite superior es generalmente 3.000.

- 25 El estabilizador de amina secundaria aromática es preferiblemente un compuesto que tiene una estructura principal de difenilamina, un compuesto que tiene una estructura principal de fenilnaftilamina o un compuesto que tiene una estructura principal de dinaftilamina, en donde los compuestos que tienen una estructura principal de difenilamina y los compuestos que tienen una estructura principal de fenilnaftilamina son más preferidos. Los compuestos que tienen una estructura principal de difenilamina se pueden ejemplificar específicamente con p,p'-dialquildifenilamina (en donde el grupo alquilo contiene de 8 a 14 átomos de carbono), difenilamina octilada, 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina, p-(p-toluensulfonilamida)difenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina y N-fenil-N'-(3-metacrililoixi-2-hidroxiopropil)-p-fenilendiamina; los compuestos que tienen una estructura principal de fenilnaftilamina se pueden ejemplificar específicamente con N-fenil-1-naftilamina y N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina; y los compuestos que tienen una estructura principal de dinaftilamina se pueden ejemplificar específicamente con 2,2'-dinaftilamina, 1,2'-dinaftilamina y 1,1'-dinaftilamina. Más preferidos entre los anteriores son 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y N,N'-difenil-p-fenilendiamina, mientras que N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina son particularmente preferidos.

- 40 Cuando se incorpora el estabilizador de tipo azufre orgánico descrito anteriormente, o el estabilizador de amina secundaria aromática, entonces se prefiere su uso conjunto. Su uso conjunto tiende a proporcionar a la composición de resina de poliamida una resistencia frente al envejecimiento térmico que es superior a la del uso individual.

- 45 En términos más específicos, las combinaciones adecuadas de estabilizador de tipo de azufre orgánico y estabilizador de amina secundaria aromática se pueden ejemplificar mediante la combinación de al menos una selección procedente de tiodipropionato de ditetradecilo, 2-mercaptometilbenzoimidazol y tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol para el estabilizador de tipo de azufre orgánico con al menos una selección de 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina y N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina para el estabilizador de amina secundaria aromática. En una combinación más preferida, el estabilizador de tipo de azufre orgánico es tetraquis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y el estabilizador de amina secundaria aromática es N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina.

- 50 Cuando un estabilizador de tipo azufre orgánico se usa en combinación con un estabilizador de amina secundaria aromática, su relación de contenido (relación de masa) en la composición de resina de poliamida es preferentemente estabilizador de amina secundaria aromática/estabilizador de tipo de azufre orgánico = 0,05 a 15, más preferentemente de 0,1 a 5, y aún más preferentemente de 0,2 a 2. Mediante el uso de una relación de contenido de este tipo, la resistencia al envejecimiento térmico se puede mejorar de manera eficiente, mientras que se conservan las propiedades de barrera.

- 55 El estabilizador inorgánico es preferiblemente un compuesto de cobre o un haluro.

El compuesto de cobre es una sal de cobre de varios ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos y excluye los haluros descritos a continuación. El cobre puede ser cobre (I) o cobre (II), y la sal de cobre se puede ejemplificar

específicamente con cloruro de cobre, bromuro de cobre, yoduro de cobre, fosfato de cobre y estearato de cobre y con minerales de origen natural, tales como hidrotalcita, estictita y pirolita.

5 El haluro utilizado como estabilizador inorgánico es, por ejemplo, haluro de metal alcalino, un haluro de metal alcalinotérreo, haluro de amonio, haluro de un compuesto orgánico de amonio cuaternario o un haluro orgánico tal como haluro de alquilo o haluro de arilo. Ejemplos específicos son yoduro de amonio, bromuro de esteariltriethylamonio y yoduro de benciltriethylamonio. Entre los preferidos se encuentran los haluros de metales alcalinos tales como cloruro de potasio, cloruro de sodio, bromuro de potasio, yoduro de potasio y yoduro de sodio.

10 El uso de un compuesto de cobre en combinación con un haluro, y en particular el uso de un compuesto de cobre en combinación con una sal de metal alcalino, se prefiere debido a que esto genera un efecto excelente con respecto a la resistencia a la decoloración térmica y la resistencia a la intemperie (resistencia a la luz). Por ejemplo, cuando un compuesto de cobre se utiliza solo, la pieza moldeada puede tomar un color marrón rojizo debido al cobre, y este color puede ser indeseable dependiendo de la aplicación particular. En este caso, el cambio de color a marrón rojizo se puede detener con el uso conjunto del compuesto de cobre con un haluro.

15 Entre los estabilizadores descritos anteriormente, los inhibidores de la oxidación de tipo amina, los estabilizadores inorgánicos, los estabilizadores de tipo azufre orgánico y los estabilizadores de amina secundaria aromática son particularmente preferidos en la presente invención, desde el punto de vista de la estabilidad de procesamiento durante la aplicación de calor y presión, la resistencia al envejecimiento térmico, el aspecto de la película y la inhibición de la decoloración.

20 El contenido en estabilizador, expresado por 100 partes en masa de la resina de poliamida (A), es generalmente de 0,01 a 1 parte en masa y preferiblemente de 0,01 a 0,8 partes en masa. El uso de un contenido de al menos 0,01 partes en masa hace posible una manifestación satisfactoria de los efectos de la mejora de la decoloración térmica y de la mejora de la resistencia a la intemperie/resistencia a la luz. El uso que no es superior a 1 parte en masa para la cantidad de incorporación hace posible una inhibición de las reducciones de propiedades mecánicas.

### 7.3 Agentes que mejoran la resistencia a la hidrólisis: compuestos de carbodiimida

25 Un compuesto de carbodiimida se incorpora preferiblemente en la resina de poliamida (A) como un agente que mejora la resistencia a la hidrólisis. Ejemplos preferidos de este compuesto de carbodiimida son los compuestos de policarbodiimida aromáticos, alifáticos y alicíclicos producidos por diversos métodos. Entre estos, el uso de compuestos de policarbodiimida alicíclicos y alifáticos se prefiere desde el punto de vista de la capacidad de mezcla/capacidad de amasado en estado fundido durante, por ejemplo, la extrusión, mientras que el uso de compuestos de policarbodiimida alicíclicos es más preferido.

30 Estos compuestos de carbodiimida se pueden preparar mediante la reacción de descarboxilación/condensación de un poliisocianato orgánico. Esto se puede ejemplificar mediante un método en el que la síntesis se lleva a cabo mediante la realización de una reacción de descarboxilación/condensación en cualquiera de los diversos poliisocianatos orgánicos a una temperatura de aproximadamente 70°C o superior, en presencia de un catalizador de carbodiimidación, ya sea sin necesidad de utilizar un disolvente o en un disolvente inerte. El contenido en grupos isocianato es preferiblemente de 0,1 a 5% y más preferiblemente de 1 a 3%. El uso de este intervalo proporciona una reacción fácil con la resina de poliamida (A) y tiende a proporcionar una excelente resistencia a la hidrólisis.

35 El poliisocianato orgánico usado como material de partida para la síntesis del compuesto de carbodiimida se puede ejemplificar con varios diisocianatos orgánicos, tales como diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos alicíclicos y sus mezclas.

40 Los diisocianatos orgánicos se pueden ejemplificar específicamente con diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de hexametileno, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de isofozona, dicitclohexilmetano-4,4-diisocianato, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de tetrametilxilileno, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo, 1,3,5-triisopropilbenceno-2,4-diisocianato y metilbis(4,1-ciclohexileno)=diisocianato. Dos o más de estos se pueden usar en combinación. Dicitclohexilmetano-4,4-diisocianato y metilbis(4,1-ciclohexileno)=diisocianato se prefieren entre los anteriores.

45 Un agente de protección terminal, por ejemplo, un monoisocianato, preferiblemente también se utiliza con el fin de cubrir los terminales del compuesto de carbodiimida y controlar su grado de polimerización. Este monoisocianato se puede ejemplificar con isocianato de fenilo, isocianato de toliolo, isocianato de dimetilfenilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de butilo e isocianato de naftilo, y dos o más monoisocianatos se pueden utilizar en combinación.

50 El agente de protección terminal no se limita al monoisocianato mencionado anteriormente y puede ser cualquier compuesto de hidrógeno activo capaz de reaccionar con isocianato. Entre los compuestos alifáticos, aromáticos y alicíclicos, este compuesto de hidrógeno activo se puede ejemplificar con los compuestos que contienen el grupo -OH, por ejemplo, metanol, etanol, fenol, ciclohexanol, N-metiletanolamina, éter monometílico de polietilenglicol y éter monometílico de polipropilenglicol; aminas secundarias tales como dietilamina y dicitclohexilamina; aminas primarias tales como butilamina y ciclohexilamina; ácidos carboxílicos tales como ácido succínico, ácido benzoico y ácido

ciclohexanocarboxílico; tioles tales como mercaptano de etilo, mercaptano de aliilo y tiofenol; y compuestos con funcionalidad epoxi. Dos o más de los mismos se pueden usar en combinación.

5 El catalizador de carbodiimidación se puede ejemplificar con óxidos de fosfoleno, por ejemplo, 1-fenil-2-fosfolen-1-óxido, 3-metil-1-fenil-2-fosfolen-1-óxido, 1-etil-2-fosfolen-1-óxido, 3-metil-2-fosfolen-1-óxido, y sus isómeros 3-fosfoleno, y con catalizadores metálicos, tales como titanato de tetrabutilo. Entre los anteriores, 3-metil-1-fenil-2-fosfolen-1-óxido es particularmente adecuado desde el punto de vista de la reactividad. Dos o más catalizadores de carbodiimidación se pueden utilizar en combinación.

10 El contenido del compuesto de carbodiimida, expresado por 100 partes en masa de la resina de poliamida (A), es preferiblemente de 0,1 a 2 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 1,5 partes en masa y aún más preferiblemente de 0,3 a 1,5 partes en masa. Con menos de 0,1 parte en masa, la composición de resina no tiene una resistencia a la hidrólisis satisfactoria y entonces es propensa a que se produzca una eyección no uniforme durante la mezcla de masa fundida/amasado, por ejemplo, la extrusión y la mezcla de masa fundida/amasado es propensa a ser insatisfactoria. Cuando, por el contrario, se excede en 2 partes en masa, la composición de resina se somete a un aumento sustancial de la viscosidad durante la mezcla de masa fundida/amasado y la capacidad de mezcla de masa fundida/amasado y la capacidad de procesamiento de moldeo son entonces propensas a deteriorarse.

### Ejemplos

La presente invención se describe más particularmente con los ejemplos y ejemplos comparativos proporcionados a continuación, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

20 [Métodos para medir las propiedades de la resina de poliamida (A)]

25 El punto de fusión, la temperatura de transición vítrea, la viscosidad del fundido, el peso molecular promedio en número (Mn), la distribución del peso molecular (Mw/Mn), el contenido en componente con un peso molecular que no es superior a 1.000, el contenido en compuesto cíclico, la concentración de grupo amino terminal ([NH<sub>2</sub>]), la concentración de grupo carboxilo terminal ([COOH]), la relación entre la concentración de grupo amino terminal y la concentración de grupo carboxilo terminal ([NH<sub>2</sub>]/[COOH]), la relación molar de reacción (r), la tasa de absorción de humedad y la tasa de retención de módulo de flexión en la absorción de humedad se midieron tal y como se describe a continuación en las resinas de poliamida utilizadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos. Los resultados se muestran en las tablas que figuran a continuación.

(El punto de fusión y la temperatura de transición vítrea de la resina de poliamida (A))

30 Empleando calorimetría de barrido diferencial (DSC), la resina de poliamida se fundió utilizando un DSC-60 de Shimadzu Corporation mediante calentamiento desde 30°C a una tasa de 10°C/minuto hasta al menos la temperatura del punto de fusión esperado. El punto de fusión se determinó a partir de la temperatura en la parte superior del pico endotérmico durante este proceso. Después de la fusión, la muestra se enfrió con hielo seco y después se determinó la temperatura de transición vítrea por calentamiento a una tasa de 10°C/minuto hasta al menos la temperatura del punto de fusión.

(La viscosidad del fundido)

40 La medición se llevó a cabo utilizando las siguientes condiciones y un Capillograph D-1 de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.: boquilla= 1 mm de  $\Phi$  x 10 mm de longitud, tasa de cizallamiento aparente = 122 s<sup>-1</sup>, temperatura de medición = punto de fusión + 30°C, y contenido en humedad de la resina de poliamida no superior a 0,06% en masa. Cuando la resina de poliamida (A) tenía dos o más puntos de fusión, la medición se llevó a cabo utilizando la temperatura en la parte superior del pico endotérmico a la temperatura mayor o más alta para el punto de fusión.

(El peso molecular promedio en número (Mn))

45 Este se calculó usando la siguiente fórmula a partir de la concentración del grupo amino terminal [NH<sub>2</sub>] (μequivalente/g) y la concentración del grupo carboxilo terminal [COOH] (μequivalente/g) de la resina de poliamida, tal y como se determinó mediante valoración a neutralidad como se describe a continuación.

$$\text{peso molecular promedio en número} = 2.000.000 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$$

(La distribución del peso molecular (Mw/Mn))

50 La medición se llevó a cabo utilizando un "HLC-8320GPC" de TOSOH Corporation, dos columnas "TSKgel SuperHM-H" para la columna, hexafluoroisopropanol (HFIP) que tenía una concentración de trifluoroacetato de sodio de 10 mmol/L para el eluyente, una concentración de resina de 0,02% en masa, una temperatura de columna de 40°C, un caudal de 0,3 ml/minuto y un detector de índice de refracción (IR). El valor se determinó como el valor estándar de polimetilmetacrilato (PMMA). La curva de calibración se midió en 6 niveles de PMMA disuelto en HFIP.

(Contenido en componente con un peso molecular que no es superior a 1.000)

El contenido en componente con un peso molecular que no es superior a 1.000 se determinó por cálculo a partir de la curva de medición usando el programa informático analítico proporcionado con HLC-8320GPC (Tosoh Corporation) que se utilizaba en la medición GPC descrita anteriormente.

5 (El contenido en compuesto cíclico)

Los gránulos de la resina de poliamida (A) obtenidos por un método tal y como se describe a continuación se molieron usando un molino de ultracentrifugación; el resultado se cargó en un tamiz de 0,25 mm de  $\Phi$ ; y 10 g de una muestra de polvo menor o igual a 0,25 mm de  $\Phi$  se midieron en un cartucho de extracción. Esto fue seguido por una extracción Soxhlet durante 9 horas con 120 ml de metanol. El extracto resultante se concentró hasta 10 ml con un evaporador teniendo cuidado de evitar la evaporación a sequedad. El oligómero que precipitó en este punto se recogió haciendo pasar el líquido a través de un filtro de PTFE adecuado. El extracto obtenido se diluyó 50x con metanol para obtener una solución que se presentó a la medición. El contenido en compuesto cíclico se determinó mediante la realización de un análisis cuantitativo usando cromatografía de líquidos de alto rendimiento HPLC de Hitachi Technologies Corporation.

15 Los detalles para el instrumento de HPLC son los siguientes.

LC: sistema de HITACHI LC

Detector: HITACHI L-7400 (UV: 220 nm)

Columna: GL Sciences Inertsil ODS-3 ( $\Phi$  de 4,6 x 150 mm, df = 5  $\mu$ m)

Temp. del horno: 40°C

20 Volumen de inyección: 20  $\mu$ L

Vehículo: Disolvente A: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20 mM Disolvente B: CH<sub>3</sub>CN

Gradiente:	0 minutos	90% de A	10% de B	23 minutos	90% de A	10%
de B	25 minutos	0% de A	100% de B	40 minutos	0% de A	100% de B

25 Caudal: 1,0 mL/minuto

(La tasa de absorción de humedad)

La resina de poliamida (A) proporcionada por un método tal y como se describe a continuación, se secó al vacío durante 5 horas a 150°C, y una muestra de ensayo (muestra de ensayo ISO, espesor = 4 mm) se preparó después usando un moldeador por inyección 100T de FANUC Ltd. La muestra de ensayo obtenida se sumergió durante 1 semana en agua destilada a 23°C y luego se retiró y la humedad se eliminó de la superficie y la tasa de absorción de humedad se midió por el método de Karl Fischer. Un analizador de trazas de humedad AQ-2000 de Hiranuma Sangyo Corporation se empleó para la medición. La temperatura de la medición era el punto de fusión de la resina de poliamida - 5°C, y el tiempo de medición fue de 30 minutos. Cuando la resina de poliamida (A) tenía dos o más puntos de fusión, la medición se llevó a cabo utilizando la temperatura de la parte superior del pico endotérmico a la temperatura mayor o más alta para el punto de fusión.

(La concentración del grupo amino terminal ([NH<sub>2</sub>]))

Esta se midió por agitación y disolución, de 20°C a 30°C, de 0,5 g de la resina de poliamida (A) obtenida por un método como el que se describe a continuación en 30 ml de un disolvente mixto de fenol/metanol (4:1) y valorando con ácido clorhídrico 0,01 N.

40 (La concentración del grupo carboxilo terminal ([COOH]))

La medición se llevó a cabo del modo siguiente: 0,1 g de la resina de poliamida (A) obtenida por un método tal como el que se describe a continuación, se disolvió en 30 ml de alcohol bencílico a 200°C; se añadieron 0,1 ml de una solución de rojo de fenol en el intervalo de 160°C a 165°C; y la solución resultante se valoró con un reactivo de valoración preparado por disolución de 0,132 g de KOH en 200 ml de alcohol bencílico (0,01 mol/L como concentración de KOH).

(La relación entre la concentración de grupos amino terminales y la concentración de grupos carboxilo terminales ([NH<sub>2</sub>]/[COOH]))

Esta se calculó a partir de la concentración de grupos aminos terminales y la concentración de grupos carboxilos terminales determinadas por los métodos descritos anteriormente.

(La relación molar de reacción (r))

Esta se determinó usando la siguiente fórmula como se ha descrito anteriormente.

$$r = (1 - cN - b(C - N)) / (1 - cC + a(C - N))$$

en la fórmula:

5 a: M1/2

b: M2/2

c: 18,015 (el peso molecular del agua (g/mol))

M1: el peso molecular de la diamina (g/mol)

M2: el peso molecular del ácido dicarboxílico (g/mol)

10 N: la concentración de grupo amino terminal (equivalente/g)

c: la concentración de grupo carboxilo terminal (equivalente/g)

(La tasa de retención de módulo de flexión en la absorción de humedad)

15 La tasa de retención de módulo de flexión en la absorción de humedad se define como la relación (%) del módulo de flexión cuando la resina de poliamida ha absorbido 0,5% en masa de humedad en el módulo cuando se ha producido una absorción de humedad de 0,1% en masa, y se midió como se describe a continuación.

Empleando un moldeador por inyección 100T de FANUC Ltd., una muestra de ensayo (muestra de ensayo ISO, espesor = 4 mm) se preparó a partir de la resina de poliamida proporcionada por un método como se describe a continuación. La resina de poliamida se secó a vacío durante 5 horas a 150°C antes de moldear.

20 La muestra de ensayo obtenida se sometió a un tratamiento térmico durante 1 hora a 150°C y se mantuvo a 50% de HR y 23°C. Cuando el contenido en humedad alcanzó el 0,1% en masa, el módulo de flexión se determinó según JIS K7171. La medición se realizó usando Stograph de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., para el instrumento, 23°C para la temperatura de medición y 50% de HR para la humedad de medición.

25 Además, se ejecutó un tratamiento de absorción de humedad en una muestra de ensayo obtenida mediante moldeo por inyección a través del mismo método que se ha descrito anteriormente; a 0,5% en masa, el módulo de flexión se determinó mediante el mismo método que antes; y la tasa de retención de módulo de flexión se determinó a partir de la relación de estos valores.

[La resina de poliamida]

30 La resina de poliamida obtenida en los siguientes Ejemplos de Producción 1 a 7 y una resina de meta-xilileno adipamida disponible comercialmente (MXD6), descritas a continuación, se utilizaron como la resina de poliamida (A).

Una poliamida 6 disponible comercialmente, descrita a continuación, también se utilizó para la comparación.

La resina de meta-xililenadipamida

Nombre del producto "MX Nylon Grade S6007" de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd. Esta se denomina a continuación "MXD6".

35 Ejemplo de Producción 1

(Síntesis de poliamida (MXD10))

40 El ácido sebácico (nombre del producto: Sebacic Acid TA, de Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.) se fundió en un reactor mediante calentamiento a 170°C y luego la temperatura se elevó a 210°C mientras se agitaba el contenido bajo presurización (0,4 MPa) y goteando poco a poco meta-xililendiamina (de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) con el fin de proporcionar una relación molar con el ácido sebácico de aproximadamente 1:1. Después de terminar el goteo, la reducción de la presión se llevó a cabo a 0,078 MPa y la reacción continuó durante 30 minutos para ajustar la cantidad de componente con un peso molecular que no era superior a 1.000. Después de la finalización de la reacción, los contenidos se retiraron en forma de hebra y se granularon en un granulador para obtener una poliamida (MXD10). Esta se denomina a continuación "MXD10".

45

## Ejemplo de Producción 2

(Síntesis de poliamida (MPXD10))

El ácido sebácico se calentó y se fundió en un reactor bajo atmósfera de nitrógeno y después la temperatura se elevó a 235°C mientras que se agitaba el contenido bajo presurización (0,35 MPa) y se goteó gradualmente en una relación 3:7 (relación molar) de diamina mezclada de para-xililendiamina (de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) y meta-xililendiamina (de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) con el fin de proporcionar una relación molar entre la diamina y el ácido sebácico de aproximadamente 1:1. Después de completar el goteo, la reacción continuó durante 60 minutos para ajustar la cantidad de componente con un peso molecular que no era superior a 1.000. Después de la finalización de la reacción, los contenidos se retiraron en forma de hebra y se granularon en un granulador para obtener una poliamida (MPXD10). Esta se denomina a continuación "MPXD10".

## Ejemplo de Producción 3

(Síntesis de poliamida (PXD10))

A continuación, en un reactor de 50 L equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador, un termómetro, un aparato de adición gota a gota, un tubo de entrada de nitrógeno y una boquilla de hebra: se pesaron y se cargaron 8950 g (44,25 mol) de ácido sebácico pesado con precisión (Sebacic Acid TA, de Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.), 12,54 g (0,074 mol) de hipofosfito de calcio y 6,45 g (0,079 mol) de acetato de sodio. El interior del reactor se sustituyó completamente con nitrógeno, después de lo cual se elevó la presión a 0,4 MPa con nitrógeno y, con agitación, la temperatura se elevó desde 20°C a 190°C y el ácido sebácico se fundió de manera uniforme en 55 minutos. Después, mientras que se agitaba, se gotearon 5960 g (43,76 mol) de para-xililendiamina (de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.); esto duró 110 minutos. Durante este tiempo, la temperatura en el reactor se elevó continuamente hasta 293°C. La presión en la etapa de goteo se controló a 0,42 MPa, y el agua producida se retiró del sistema haciendo pasar a través del condensador parcial y el condensador. La temperatura del condensador parcial se controló en el intervalo de 145 a 147°C. Después de la terminación del goteo de para-xililendiamina, la reacción de policondensación continuó durante 20 minutos a una presión de 0,42 MPa en el reactor. La temperatura en el reactor durante este intervalo se elevó a 296°C. Después de esto, la presión en el reactor se redujo de 0,42 MPa a 0,12 MPa en 30 minutos. La temperatura interior se elevó a 298°C durante este intervalo. Después de esto, la presión se redujo a una tasa de 0,002 MPa/minuto y se redujo a 0,08 MPa en 20 minutos, con el fin de controlar la cantidad de componente con un peso molecular que no fuera superior a 1.000. La temperatura en el reactor era de 301°C cuando se completó la reducción de la presión. A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno y el polímero fue retirado en forma de hebra a través de la boquilla para fibra a una temperatura interior del reactor de 301°C y una temperatura de la resina de 301°C, y se enfrió en agua de refrigeración a 20°C y se granuló para obtener aproximadamente 13 kg de una resina de poliamida. El tiempo de enfriamiento en el agua de refrigeración fue de 5 segundos y la tasa de retirada de hebra era de 100 m/minuto. Esta se denomina a continuación "PXD10".

## Ejemplo de Producción 4

(Síntesis de poliamida (MPXD6))

El ácido adípico (de Rhodia) se calentó y se fundió en un reactor bajo atmósfera de nitrógeno y después la temperatura se elevó a 270°C mientras que se agitaba el contenido bajo presurización (0,35 MPa) y se goteó gradualmente en una relación 3:7 (relación molar) de diamina mezclada de para-xililendiamina (de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) y meta-xililendiamina (de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) con el fin de proporcionar una relación molar entre la diamina y el ácido adípico de aproximadamente 1:1. Después de terminar el goteo, la reducción de la presión se llevó a cabo a 0,06 MPa y la reacción continuó durante 10 minutos para ajustar la cantidad de componente con un peso molecular que no era superior a 1.000. A continuación, se retiraron los contenidos en forma de hebra y se granularon en un granulador para obtener una poliamida (MPXD6). Esta se denomina a continuación "MPXD6".

## Ejemplo de Producción 5

(Síntesis de poliamida (MXD6I))

Un ácido dicarboxílico mezclado con ácido adípico (de Rhodia) y ácido isoftálico (de AG International Chemical Co.) en una relación molar de 9:1 se calentó y se fundió en un reactor bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se elevó la temperatura a 242°C mientras que se agitaba el contenido y se goteó gradualmente meta-xililendiamina (de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) con el fin de proporcionar una relación molar entre la diamina y el ácido dicarboxílico de aproximadamente 1:1. Después de terminar el goteo, la reducción de la presión se llevó a cabo a 0,08 MPa y la reacción continuó durante 20 minutos para ajustar la cantidad de componente con un peso molecular que no era superior a 1.000. Esto fue seguido por la retirada de los contenidos en forma de hebras y la granulación con un granulador. Los gránulos obtenidos se introdujeron en un tambor y se sometieron a polimerización en fase sólida a presión reducida para producir una poliamida (MXD6I) que tenía un peso molecular incrementado y una

cantidad ajustada del componente con un peso molecular que no era superior a 1.000. Esta se denomina a continuación "MXD6I".

Ejemplo de Producción 6

(Síntesis de poliamida (MXD6'))

- 5 El MX Nylon S6007 anteriormente descrito se sometió a polimerización en fase sólida en un tambor a vacío para obtener gránulos de una resina de poliamida (MXD6') en la que el peso molecular se había elevado a 34.483. Esta se denomina a continuación "MXD6''".

Ejemplo de Producción 7

(Síntesis de poliamida (PXD10'))

- 10 Se introdujeron 8950 g (44,25 mol) de ácido sebácico (Sebacic Acid TA, de Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.), 12,54 g (0,074 mol) de hipofosfito de calcio, 6,45 g (0,079 mol) de acetato de sodio, 5912 g (43,76 mol) de para-xililendiamina (de Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) y 19 kg de agua destilada, en un recipiente para la reacción de acero inoxidable equipado con una camisa de aceite 50 L, equipado con un condensador parcial alimentado con aceite a temperatura ajustada, un condensador total, un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno y un orificio de goteo de diamina, y se realizó una sustitución de nitrógeno completa.

- 15 Con el aparato sellado, se produjo una sal a partir del ácido sebácico y la para-xililendiamina mientras que se agitaba el contenido y elevando la temperatura a 200°C durante 1,5 horas. Después, mientras que aumentaba aún más la temperatura y manteniendo la presión en el reactor una vez que se habían alcanzado 1,9 MPa, el agua cargada y el agua producida por la reacción se separaron por destilación desde el aparato durante 1,5 horas; durante este intervalo, la temperatura de reacción se elevó a 250°C. Sin dejar de separar el agua por destilación, la presión de reacción se dejó disminuir en una hora a la presión normal; la temperatura de reacción durante este intervalo se elevó a 302°C. El polímero se recogió después a una temperatura de resina de 302°C a través de la boquilla de hebra en forma de hebra, se enfrió en agua de refrigeración a 20°C, y se granuló para obtener gránulos de una resina de poliamida que tenía un peso molecular promedio en número de 5.362 (PXD10'). Esta se denomina a continuación "PXD10".

Ejemplo 1

- MXD10 se secó en un secador a vacío y se extruyó en estado fundido con una extrusora de un solo tornillo que tenía un tornillo de 30 mm de  $\Phi$  y se moldeó por extrusión a través de una boquilla en forma de T con una anchura de 500 mm, y se moldeó una película que tenía texturización en la superficie utilizando dos rodillos de acero inoxidable provistos de texturización de picos y valles en la superficie. La temperatura del rodillo era de 70°C y la presión se aplicó a una presión de rodillo de 0,4 MPa. Los bordes de la película se cortaron para obtener una película fina que tenía un espesor de 20  $\mu\text{m}$  y una anchura de 450 mm. La rugosidad de la superficie, la capacidad térmica de cristalización y el contenido en humedad se midieron en la película resultante utilizando los métodos siguientes.

[Métodos para medir las propiedades de la película de resina de poliamida (A)]

- 35 (El contenido en humedad)

- El contenido en humedad de la película de resina de poliamida (A) obtenida por el método descrito anteriormente se midió por el método de Karl Fischer. Un analizador de trazas de humedad AQ-2000 de Hiranuma Sangyo Corporation se empleó para la medición. La temperatura de la medición era el punto de fusión de la resina de poliamida - 5°C, y el tiempo de medición fue de 30 minutos. Cuando la resina de poliamida (A) tenía dos o más puntos de fusión, la medición se llevó a cabo utilizando la temperatura en la parte superior del pico endotérmico a la temperatura mayor o más alta para el punto de fusión. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(La capacidad térmica de cristalización)

- 45 Empleando un método de medición de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un "DSC-60" de Shimadzu Corporation, la resina de poliamida se fundió elevando la temperatura desde 30°C con una tasa de 10°C/minuto hasta al menos la temperatura del punto de fusión esperado. La capacidad térmica de cristalización se determinó a partir del pico exotérmico durante este proceso.

(La rugosidad superficial (Ra))

Esta se determinó de acuerdo con el método descrito anteriormente.

- 50 A continuación, la película MXD10 y una lámina proporcionada por alineación de manera uniforme de las fibras de carbono a base de poliácridonitrilo, alineadas unidireccionalmente (TORAYCA T300-3000 de Toray Industries, Inc., 3000 filamentos, 198 tex, módulo de tracción = 230 GPa, diámetro promedio de la fibra = 7  $\mu\text{m}$ ) en una dirección se pegaron continuamente entre sí, usando una pluralidad de rodillos y la aplicación de una presión de 1 MPa, mientras

que se calentaba a 220°C. Esto fue seguido por enfriamiento con un rodillo a 40°C y el embobinamiento en forma de rodillo para obtener el material compuesto. Los rodillos utilizados para la aplicación de calor y compresión tenían un recubrimiento de fluororesina sobre la superficie del rodillo. La capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en el material compuesto obtenido, la relación de área de resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal en el material compuesto obtenido, y la relación de área de hueco en la sección transversal en el material compuesto obtenido, se midieron usando los métodos descritos a continuación.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 1.

[Métodos para medir las propiedades del material compuesto]

(La capacidad térmica de cristalización para la resina de poliamida (A) en el artículo de material compuesto)

10 Empleando un método de medición de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un "DSC-60" de Shimadzu Corporation, la resina de poliamida se fundió elevando la temperatura desde 30°C con una tasa de 10°C/minuto hasta al menos la temperatura del punto de fusión esperado. La capacidad térmica de cristalización se determina a partir del pico exotérmico durante este proceso.

15 (La relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal y la relación de área de hueco en la sección transversal)

Estas se determinaron mediante la observación de la sección transversal del material compuesto con un microscopio digital (VHX-1.000 de KEYENCE Corporation).

20 A continuación, se preparó un conjunto mediante apilamiento, alternando en 90°, 10 capas del material compuesto obtenido que se había cortado a 20 cm x 20 cm; la película monocapa de MXD10 descrita anteriormente se colocó en las superficies más exteriores del conjunto; y, utilizando una prensa en caliente, el calentamiento se llevó a cabo a 220°C y el moldeado con prensado en caliente se llevó a cabo a una presión de 1 MPa, usando boquillas cuyas superficies estaban recubiertas con una fluororesina. El enfriamiento produjo a continuación una pieza moldeada en forma de placa que tenía MXD10 en ambas superficies. La pieza moldeada obtenida se sometió a un tratamiento térmico a 130°C x 1 hora, usando un horno. Lo siguiente se midió en la pieza moldeada obtenida, utilizando los métodos descritos a continuación: la longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en la pieza moldeada, la capacidad térmica de cristalización, la relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal, la relación de área de hueco en la sección transversal, el módulo de tracción, el módulo de tracción después del tratamiento con agua caliente y la cantidad de deformación.

[Los métodos para medir las propiedades de la pieza moldeada]

30 (La longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en la pieza moldeada)

La pieza moldeada obtenida por el método descrito anteriormente se disolvió en hexafluoroisopropanol (HFIP); se midió la longitud de las fibras restantes; y se calculó la longitud de la fibra promedio (promedio en número).

(Capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en la pieza moldeada)

35 Esta se realizó usando el mismo procedimiento que en el método de medición descrito anteriormente para el material compuesto.

(La relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal y la relación de área de hueco en la sección transversal)

Estas se realizaron utilizando los mismos procedimientos que en los métodos de medición descritos anteriormente para el material compuesto.

40 (El módulo de tracción)

La pieza moldeada obtenida por el método descrito anteriormente se convirtió en una forma de 1 cm x 10 cm y el módulo de tracción se midió en base a JIS K7113.

(La cantidad de deformación)

45 La pieza moldeada (20 cm x 20 cm) obtenida por el método anteriormente descrito se mantuvo durante 1 semana a 23°C/90% de HR y se midió la cantidad de deformación en un punto a 10 cm del centro. Esta deformación se obtuvo restando el espesor de la muestra de ensayo de la altura máxima de la muestra de ensayo. Esto significa que una menor cantidad de deformación indica una mejor estabilidad dimensional.

(El módulo de tracción después del tratamiento con agua caliente)

La pieza moldeada obtenida por el método descrito anteriormente se preparó con una forma de 1 cm x 10 cm y se sumergió durante 1 hora en agua hirviendo a 100°C, después de lo cual el módulo de tracción se midió de acuerdo con JIS K7113.

#### 5 Ejemplo 2

La poliamida MPXD10, después de haber sido secada durante 7 horas a 150°C utilizando un secador de vacío, se extruyó en estado fundido con una extrusora de un solo tornillo que tenía 30 mm de  $\Phi$  de tornillo y se extruyó en forma de hebra desde una boquilla de 60 de orificios y se estiró mientras que se enrollaba en un rodillo para obtener un multifilamento. La finura total, la finura del monofilamento y la resistencia a la tracción, se midieron en la fibra de resina de poliamida (A) obtenida utilizando los siguientes métodos.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 1.

[Los métodos para medir las propiedades de la fibra de resina de poliamida (A)]

(La finura total)

15 Esta se determinó midiendo el peso de una longitud del multifilamento seleccionada libremente y convirtiéndola en el peso por 1.000 m.

(La finura del monofilamento)

Esta se determinó dividiendo la finura total por el número de filamentos en el multifilamento.

(La resistencia a la tracción)

20 Empleando un medidor de tracción, se realizó un ensayo de tracción en el multifilamento a 23°C/50% de HR. La tensión máxima se dividió por la finura para proporcionar la resistencia por unidad de finura.

(El contenido en humedad)

Esto se realizó mediante el mismo procedimiento que en el método de medición para la película de resina de poliamida (A) descrito previamente.

25 A continuación, mientras que se realizaba la propagación del multifilamento obtenido, una fibra de carbono a base de poliacrilonitrilo (TR50S-15K, de Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) se pegó de forma continua, mientras que se propagaba, con la fibra MPXD10 mientras que se calentaba a 250°C y se aplicaba una presión a 0,7 MPa, proporcionando de este modo un espesor de 20  $\mu\text{m}$  x 30 cm x 30 cm del material compuesto. La capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en el material compuesto obtenido, la relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal en el material compuesto obtenido y la relación de área de hueco en la sección transversal en el material compuesto obtenido, se midieron por los mismos métodos que se han descrito para el Ejemplo 1.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

35 A continuación, se preparó un conjunto mediante apilamiento, alternando con un ángulo de 90°, 10 capas de este material compuesto que se había cortado a 20 cm x 20 cm. y, utilizando una prensa en caliente, el calentamiento se llevó a cabo a 230°C y el moldeado con prensado en caliente se llevó a cabo a una presión de 1 MPa usando boquillas cuyas superficies estaban recubiertas con una fluororesina; el enfriamiento produjo a continuación una pieza moldeada. La pieza moldeada obtenida se sometió a un tratamiento térmico durante 1 hora a 140°C.

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 3

40 La poliamida MPXD10, después de haber sido secada durante 7 horas a 150°C utilizando un secador de vacío, se extruyó en estado fundido con una extrusora de un solo tornillo que tenía 30 mm de  $\Phi$ ; polietileno de baja densidad de alta presión (nombre del producto: LF240 NOVATEC", de Japón polietileno Corp.) también se extruyó en estado fundido con una extrusora de un solo tornillo que tenía un tornillo de 30 mm de  $\Phi$ ; y estos se coextruyeron a través de una boquilla en T con una anchura de 500 mm para obtener una película de dos capas finas a base de una capa de polietileno (espesor = 30  $\mu\text{m}$ )/capa de PXD10 (espesor = 25  $\mu\text{m}$ ) que tenía una anchura de 450 mm.

45 La película de dos capas obtenida se cortó a una anchura de 400 mm, y, mientras que se desprendía en la interfaz entre la capa de polietileno y la capa de PXD10, estas se embobinaron cada una en forma de rodillo, produciendo de este modo un rodillo de película PXD10 que tenía una longitud de 500 mm, un espesor de 25  $\mu\text{m}$  y una anchura de 400 mm. La rugosidad de la superficie, la capacidad térmica de cristalización y el contenido en humedad, se midieron en la película resultante utilizando los siguientes métodos.

50

La película obtenida se estratificó con una tela de fibra de carbono (PYROFIL Cross TR3110, de Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) y se pegó continuamente entre sí a una presión de 0,5 MPa usando rodillos calentados a 300°C. La refrigeración siguiente con un rodillo a 70°C, produjo un material compuesto que tenía un espesor de 30 µm.

Los resultados de la evaluación de este material compuesto se proporcionan en la Tabla 1.

- 5 A continuación, se preparó un conjunto mediante apilamiento, alternando con un ángulo de 90°, 8 capas del material compuesto que se había cortado a 20 cm x 20 cm; la película monocapa de PXD10 descrita anteriormente se colocó en las superficies exteriores del conjunto; y, utilizando una prensa en caliente, el calentamiento se llevó a cabo a 220°C y el moldeo por prensado en caliente se llevó a cabo a una presión de 1,5 MPa con calentamiento a 310°C con una pluralidad de rodillos. Esto fue seguido por un tratamiento térmico con una pluralidad de rodillos a 110°C para obtener una pieza moldeada.
- 10

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplos 4 a 8

- 15 Se seleccionaron las resinas de poliamida como se indica en las Tablas 1 y 2 a continuación, y el espesor de la película, la rugosidad superficial (Ra), la capacidad térmica de cristalización y el contenido en humedad se cambiaron como se indica en la Tabla 1. Los materiales compuestos se prepararon como en el Ejemplo 1, aunque se cambiaron las condiciones de producción del material compuesto como se indica en las tablas. Durante la preparación del material compuesto, las resinas de poliamida que se indican en las tablas se utilizaron para la película monocapa utilizada en las superficies más exteriores del conjunto. La capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en el material compuesto obtenido, la relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal en el material compuesto obtenido, y la relación de área de hueco en la sección transversal en el material compuesto obtenido, se midieron usando los métodos indicados en el Ejemplo 1. Los resultados se proporcionan en las Tablas 1 y 2.
- 20

- 25 Empleando los materiales compuestos obtenidos, se prepararon piezas moldeadas como en el Ejemplo 1, pero cambiando las condiciones de preparación de las piezas moldeadas como se indica en la Tabla 1. La longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en las piezas moldeadas obtenidas, la capacidad térmica de cristalización, la relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal en las piezas moldeadas obtenidas, la relación de área de hueco en la sección transversal en las piezas moldeadas obtenidas, el módulo de tracción, la cantidad de deformación y el módulo de flexión después del tratamiento con agua caliente, se midieron usando los métodos descritos en el Ejemplo 1.

- 30 Los resultados de la evaluación se proporcionan en las Tablas 1 y 2 a continuación.

#### Ejemplo 9

- 35 Una película que tenía texturización en la superficie de la película se moldeó de la siguiente manera: MXD6 se extruyó en estado fundido empleando un extrusora de un solo tornillo que tenía un tornillo de 30 mm de Φ, se moldeó por extrusión a través de una boquilla en T con una anchura de 500 mm, y se realizó un prensado a una temperatura de rodillo de 70°C y una presión de rodillo de 0,4 MPa, con dos rodillos de acero inoxidable que tenían textura de pico y valle proporcionada en sus superficies. Los bordes de la película se cortaron para obtener una película fina que tenía un espesor de 20 µm y una anchura de 450 mm. La película obtenida se sometió a un tratamiento térmico durante 1 hora a 150°C. La película tenía una capacidad térmica de cristalización de 0 J/g.

- 40 La película obtenida se estratificó con una lámina proporcionada por alineación unidireccional de fibras de carbono a base de brea (DIALEAD K63712, de Mitsubishi Plastics, Inc., módulo de tracción = 640 GPa, finura = 2.000 tex, número de filamentos = 12.000); esta se pegó de forma continua entre sí a una presión de 3,0 MPa utilizando rodillos calentados a 270°C; y un material compuesto de 30 µm de espesor se obtuvo entonces por enfriamiento en un rodillo a 70°C.

- 45 A continuación, se preparó un conjunto mediante apilamiento, alternando con un ángulo de 90°, 10 capas de este material compuesto que se había cortado a 20 cm x 20 cm; la película monocapa de MXD10 descrita anteriormente se colocó en las superficies exteriores del conjunto; el calentamiento a 260°C se realizó con rodillos; el moldeo por prensado en caliente se llevó a cabo a una presión de 2,0 MPa; y se llevó a cabo a continuación un tratamiento térmico con rodillos a 150°C para producir una pieza moldeada. Los resultados de las evaluaciones realizadas en la pieza moldeada obtenida se proporcionan en la Tabla 2 a continuación.

#### Ejemplo 10

- 50 Empleando una extrusora de doble tornillo TEM-37BS de Toshiba Machine Co., una fibra corta de fibra de carbono a base de brea (DIALEAD K223QG de Mitsubishi Plastics, Inc., longitud promedio de fibra = 6 mm, diámetro promedio de fibra = 11 µm) y poliamida PXD10, que se había secado en una secadora a vacío, se mezclaron en estado fundido y se amasaron en las proporciones de 25:75 como relación en peso, a una temperatura de extrusión de 310°C y se obtuvieron gránulos.
- 55

5 Los gránulos obtenidos se extruyeron en estado fundido con una extrusora de un solo tornillo que tenía un tornillo de 30 mm de  $\Phi$  y se moldearon por extrusión a través de una boquilla en T con una anchura de 500 mm, y una película que tiene texturización en la superficie de la película se moldeó usando dos rodillos de acero inoxidable provistos de texturización de pico y valle en la superficie. La temperatura del rodillo era de 70°C y la presión se aplicó con una presión de rodillo de 0,4 MPa. Los bordes de la película se cortaron para obtener una película fina que tenía un espesor de 60  $\mu\text{m}$  y una anchura de 450 mm.

10 La película obtenida se estratificó con una lámina proporcionada por alineación unidireccional de fibras de carbono a base de brea (DIALEAD K63712, de Mitsubishi Plastics, Inc., módulo de tracción = 640 GPa, finura = 2.000 tex, número de filamentos = 12.000); esta se pegó de forma continua entre sí a una presión de 0,5 MPa utilizando rodillos calentados a 300°C; y un material compuesto de 30  $\mu\text{m}$  de espesor se obtuvo entonces por enfriamiento en un rodillo a 70°C.

Los resultados de las evaluaciones realizadas en el material compuesto resultante se proporcionan en la Tabla 2.

15 A continuación, se preparó un conjunto mediante apilamiento, alternando con un ángulo de 90°, 10 capas de este material compuesto que se había cortado a 20 cm x 20 cm; la película monocapa de PXD10 descrita anteriormente se colocó en las superficies exteriores del conjunto; el calentamiento a 310°C se realizó con rodillos; el moldeo por prensado en caliente se llevó a cabo a una presión de 1,5 MPa; y se llevó a cabo a continuación un tratamiento térmico con rodillos a 120°C para producir una pieza moldeada. Los resultados de las evaluaciones realizadas en la pieza moldeada obtenida se proporcionan en la Tabla 2 a continuación.

Ejemplo 11

20 Una película, un material compuesto y una pieza moldeada se prepararon en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero en este caso sin apilar la película monocapa de MXD10 en las superficies más exteriores del conjunto durante la producción de la pieza moldeada como en el Ejemplo 1. Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 2. La superficie tenía un aspecto bastante más rugoso que en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 1

25 Una película, un material compuesto y una pieza moldeada se prepararon en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4, usando MXD6' para la resina de poliamida. La película obtenida, el material compuesto y la pieza moldeada también se evaluaron como en el Ejemplo 4. Los resultados de estas evaluaciones se proporcionan en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 2

30 Una película, un material compuesto y una pieza moldeada se prepararon en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, usando PXD10' para la resina de poliamida. La película obtenida, el material compuesto y la pieza moldeada también se evaluaron como en el Ejemplo 3. Los resultados de estas evaluaciones se proporcionan en la Tabla 3. La capacidad de moldeo durante el proceso de moldeo fue deficiente debido una gran descarga de resina.

Ejemplo Comparativo 3

35 Se mezcló en seco 93% en masa de MXD6 y 7,00% en masa de componente con un peso molecular que no era superior a 1,000 y se produjo un material compuesto y una pieza moldeada en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4. Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 3. La capacidad de moldeo durante el proceso de moldeo fue deficiente debido una gran descarga de resina.

Tabla 1.

		ejemplos				
		1	2	3	4	5
tipo de resina de poliamida (A)		MXD10	MPXD10	PXD10	MXD6	MXD6
[COOH]	$\mu\text{eq/g}$	62	110	205	60	60
[NH <sub>2</sub> ]	$\mu\text{eq/g}$	44	40	17	20	20
[NH <sub>2</sub> ]/[COOH]	-	0,71	0,36	0,08	0,33	0,33
Mn	-	18868	13333	9009	25000	25000
contenido en componente con un peso molecular que no es superior a 1.000	% de masa	0,70	0,75	1,33	0,51	0,51
Mw/Mn	-	1,97	2,00	2,55	1,86	1,86

ES 2 572 903 T3

		ejemplos				
		1	2	3	4	5
viscosidad del fundido	Pa · s	1130	191	87	650	650
tasa de retención de módulo de flexión en la absorción de humedad	%	89	93	100	92	92
punto de fusión	°C	190	215	280/290	239	239
temperatura de transición vítrea	°C	60	63	75	85	85
contenido en compuesto cíclico	% de masa	0,1	0,12	0,5	0,7	2,0
tasa de absorción de humedad	% de masa	0,36	0,42	0,49	0,54	0,54
relación molar de reacción	-	0,9973	0,9894	0,9718	0,9951	0,9951
película de resina de poliamida (A)						
espesor	µm	20	-	25	40	40
rugosidad de la superficie (Ra)	µm	0,3	-	0,007	0,2	0,2
capacidad térmica de cristalización	J/g	30	-	20	33	33
contenido en humedad	% de masa	0,05	-	0,07	0,08	0,08
fibra de resina de poliamida (A)						
finura total	dtex	-	450	-	-	-
finura del monofilamento	dtex	-	7,5	-	-	-
resistencia a la tracción	gf/d	-	3	-	-	-
contenido en humedad	% de masa	-	0,14	-	-	-
condiciones de producción para el material compuesto						
temperatura de calentamiento	°C	220	250	300	270	270
presión	MPa	1,0	0,7	0,5	3,0	3,0
evaluación del material compuesto						
capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en el material compuesto	J/g	25	18	10	20	20
relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal	-	40/60	50/50	45/55	60/40	60/40
relación de área de vacíos en la sección transversal	%	0,8	0,1	0,1	0,5	0,5
condiciones de producción de la pieza moldeada						
temperatura de calentamiento	°C	220	230	310	260	260
presión	MPa	1,0	1,0	1,5	2,0	2,0
condiciones de tratamiento térmico para la pieza moldeada						
temperatura	°C	130	140	110	150	150
tiempo	h	1	1	rodillo	1	1
evaluación de la pieza moldeada						
longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en la pieza moldeada	cm	20	20	20	20	20
longitud promedio de la fibra corta (D) en la pieza moldeada	cm	-	-	-	-	-
capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida	J/g	1	0	0	0	0

		ejemplos				
		1	2	3	4	5
(A) en la pieza moldeada						
relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal	-	40/60	50/50	45/55	60/40	60/40
relación de área de vacíos en la sección transversal	%	0,8	0,1	0	0,5	0,5
módulo de tracción	GPa	230	240	231	230	230
módulo de tracción después del tratamiento con agua caliente	GPa	218	227	230	218	201
cantidad de deformación	mm	0,1	0,1	0,1	0,4	0,6

Tabla 2.

		ejemplos					
		6	7	8	9	10	11
tipo de resina de poliamida (A)		MPXD6	MXD6I	PXD10	MXD6	PXD10	MXD10
[COOH]	µeq/g	120	65	205	60	205	62
[NH <sub>2</sub> ]	µeq/g	26	22	17	20	17	44
[NH <sub>2</sub> ]/[COOH]	-	0,22	0,34	0,08	0,33	0,08	0,71
Mn	-	13699	22989		25000	9009	18868
contenido en componente con un peso molecular que no es superior a 1.000	% de masa	2,20	0,60	1,33	0,51	1,33	0,70
Mw/Mn	-	2,20	1,90	2,55	1,86	2,55	1,97
viscosidad del fundido	Pa · s	300	700	87	650	87	1130
tasa de retención del módulo de flexión en la absorción de humedad	%	95	90	100	92	100	89
punto de fusión	°C	255	226	280/290	239	280/290	190
temperatura de transición vítrea	°C	89	95	75	85	75	60
contenido en compuesto cíclico	% de masa	0,8	0,6	0,5	0,7	0,5	0,1
tasa de absorción de humedad	% de masa	0,55	0,56	0,49	0,54	0,49	0,36
relación molar de reacción	-	0,9885	0,9947	0,9718	0,9951	0,9718	0,9973
película de resina de poliamida (A)							
espesor	µm	50	35	60	40	60	20
rugosidad de la superficie (Ra)	µm	0,15	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3
capacidad térmica de cristalización	J/g	28	15	20	0	15	30
contenido en humedad	% de masa	0,08	0,10	0,07	0,08	0,05	0,05
fibra de resina de poliamida (A)							
finura total	dtex	-	-	-	-	-	-
finura del monofilamento	dtex	-	-	-	-	-	-
resistencia a la tracción	gf/d	-	-	-	-	-	-
contenido en humedad	% de masa	-	-	-	-	-	-

ES 2 572 903 T3

		ejemplos					
		6	7	8	9	10	11
condiciones de producción para el material compuesto							
temperatura de calentamiento	°C	290	240	300	270	300	220
presión	MPa	2,0	2,0	0,5	3,0	0,5	1,0
evaluación del material compuesto							
capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en el material compuesto	J/g	25	30	15	7,0	16	25
relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal	-	63/35	50/50	70/30	60/40	68/32	40/60
relación de área de vacíos en la sección transversal	%	0,2	1,0	0,1	3,0	0,3	0,8
condiciones de producción de la pieza moldeada							
temperatura de calentamiento	°C	270	240	310	260	310	220
presión	MPa	0,5	1,0	1,5	2,0	1,5	1,0
condiciones de tratamiento térmico para la pieza moldeada							
temperatura	°C	140	160	120	150	120	130
tiempo	h	1	1	1	rodillo	rodillo	1
evaluación de la pieza moldeada							
longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en la pieza moldeada	cm	20	20	20	20	20	20
longitud promedio de la fibra corta (D) en la pieza moldeada	cm	-	-	-	-	0,3	-
capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en la pieza moldeada	J/g	0	2	0	0	0	1
relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal	-	65/35	50/50	70/30	60/40	68/32	40/60
relación de área de vacíos en la sección transversal	%	0,2	0,9	0	2,5	0,2	0,8
módulo de tracción	GPa	230	230	230	625	626	230
módulo de tracción después del tratamiento con agua caliente	GPa	230	206	229	590	600	218
cantidad de deformación	mm	0,3	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1

Tabla 3.

		ejemplos comparativos		
		1	2	3
tipo de resina de poliamida (A)		MUD6'	PXD10'	MXD6
[COOH]	µeq/g	49	250	60
[NH <sub>2</sub> ]	µeq/g	9	123	20
[NH <sub>2</sub> ]/[COOH]	-	0,18	0,49	0,33
Mn	-	34483	5362	25000
contenido en componente con un peso molecular que no es superior a 1.000	% de masa	0,32	4,20	7,00
Mw/Mn	-	1,75	3,2	1,86
viscosidad del fundido	Pa · s	1.000	40	650

ES 2 572 903 T3

		ejemplos comparativos		
		1	2	3
tipo de resina de poliamida (A)		MUD6'	PXD10'	MXD6
tasa de retención del módulo de flexión en la absorción de humedad	%	93	96	92
punto de fusión	°C	239	279/289	239
temperatura de transición vítrea	°C	85	75	85
contenido en compuesto cíclico	% de masa	0,05	1,5	0,7
tasa de absorción de humedad	% de masa	0,54	0,51	0,54
relación molar de reacción	-	0,9951	0,9809	0,9951
película de resina de poliamida (A)				
espesor	µm	40	25	40
rugosidad de la superficie (Ra)	µm	0,2	0,007	0,2
capacidad térmica de cristalización	J/g	33	20	33
contenido en humedad	% de masa	0,08	0,07	0,08
fibra de resina de poliamida (A)				
finura total	dtex	-	-	-
finura del monofilamento	dtex	-	-	-
resistencia a la tracción	gf/d	-	-	-
contenido en humedad	% de masa	-	-	-
condiciones de producción para el material compuesto				
temperatura de calentamiento	°C	270	300	270
presión	MPa	3,0	0,5	3,0
evaluación del material compuesto				
capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en el material compuesto	J/g	20	10	20
relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección transversal	-	60/40	10/90	50/50
relación de área de vacíos en la sección transversal	%	7,0	6,0	0,5
condiciones de producción de la pieza moldeada				
temperatura de calentamiento	°C	260	310	260
presión	MPa	1,0	1,0	2,0
condiciones de tratamiento térmico para la pieza moldeada				
temperatura	°C	150	110	150
tiempo	h	1	1	1
evaluación de la pieza moldeada				
longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en la pieza moldeada	cm	20	20	20
longitud promedio de la fibra corta (D) en la pieza moldeada	cm	-	-	-
capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en la pieza moldeada	J/g	0	0	0
relación de área de la resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en la sección	-	60/40	10/90	40/60

		ejemplos comparativos			
		1	2	3	
tipo de resina de poliamida (A)		MUD6'	PXD10'	MXD6	
transversal					
relación de área de vacíos en la sección transversal		%	6,5	5,8	0,5
módulo de tracción		GPa	230	230	230
módulo de tracción después del tratamiento con agua caliente		GPa	182	169	190
cantidad de deformación		mm	0,7	1,0	1,2

5 Como se muestra en los ejemplos anteriores, el material compuesto de la presente invención, en el que la resina de poliamida (A) de tipo meta-xilileno se impregna en el material fibroso (B), presenta un excelente módulo de elasticidad, presenta poca deformación y presenta poco deterioro de las propiedades a temperaturas/humedades elevadas y por lo tanto se muestra que es un material compuesto excelente.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

10 El material compuesto de la presente invención tiene un excelente módulo de elasticidad, presenta poca deformación y se somete a poco deterioro de las propiedades a temperaturas y humedades elevadas y también muestra mejores características de reciclaje, una mejor capacidad de moldeo y una mejor productividad que las resinas termoestables convencionales. Debido a su excelente resistencia mecánica, incluso cuando es delgado, este material compuesto hace que sea posible lograr una reducción del peso a nivel de producto final. El material compuesto de la presente invención se puede utilizar para una variedad de componentes y partes, y se utiliza de forma particularmente preferente para componentes y partes de productos eléctricos y electrónicos y para diversos componentes y miembros de automoción, y por lo tanto presenta una alta aplicabilidad industrial.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto de tipo resina de poliamida que comprende un material fibroso (B) impregnado con una resina de poliamida (A),  
 5 en donde por lo menos 50% en moles de las unidades estructurales de diamina en la resina de poliamida (A) se obtienen a partir de xililendiamina,  
 en donde la resina de poliamida (A) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 6.000 a 30.000,  
 en donde la cantidad de componentes con un peso molecular que no es superior a 1.000 en la resina de poliamida (A) es 0,5 a 5% en masa, basándose en la masa de la resina de poliamida (A) y  
 10 en donde una longitud promedio de fibra del material fibroso (B) en el material compuesto de tipo resina de poliamida es de al menos 1 cm.
2. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1,  
 en donde un contenido en compuesto cíclico en la resina de poliamida (A) es de 0,01 a 1% en masa y en donde el compuesto cíclico es un compuesto cíclico producido cuando una sal del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico como materiales de partida para la resina de poliamida (A), forman un anillo.
- 15 3. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1 o 2, en donde la distribución del peso molecular (Mw/Mn) de la resina de poliamida (A) es de 1,8 a 3,1.
4. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde una viscosidad del fundido de la resina de poliamida (A) es de 50 a 1.200 Pa · s, cuando se mide a la temperatura de un punto de fusión de la resina de poliamida (A) + 30°C, a una tasa de cizallamiento de 122 s<sup>-1</sup> y con un contenido en humedad en la resina de poliamida (A) que no es superior a 0,06% en masa.  
 20 5. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde una tasa de retención del módulo de flexión por la resina de poliamida (A) en la absorción de humedad es de al menos 85%.
6. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde la resina de poliamida (A) tiene al menos dos puntos de fusión.
- 25 7. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde la xililendiamina es meta-xililendiamina, para-xililendiamina o una mezcla de las mismas.
8. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1 o la reivindicación 7, en donde el material fibroso (B) tiene un grupo funcional reactivo con la resina de poliamida en la superficie del mismo.
9. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 8, en donde el grupo funcional que es reactivo con la resina de poliamida es un grupo funcional obtenido a partir de un agente de acoplamiento de silano.  
 30 10. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde el material fibroso (B) se selecciona a partir de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras inorgánicas, fibras vegetales y fibras orgánicas.
11. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde la relación de área de resina de poliamida (A)/material fibroso (B) en una sección transversal de la misma es de 20/80 a 80/20.
- 35 12. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1 o la reivindicación 11, en donde una relación de área de vacíos en la sección transversal no es superior al 5%.
13. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde la resina de poliamida (A) contiene, además, fibras cortas (D) del material fibroso (B).
- 40 14. El material compuesto de tipo resina de poliamida según la reivindicación 13, en donde un diámetro promedio de fibra de las fibras cortas (D) es menor que un diámetro promedio de fibra del material fibroso (B).
15. Un método de producción de un material compuesto de tipo resina de poliamida, que comprende:  
 una etapa de conversión de una resina de poliamida (A),  
 en donde por lo menos 50% en moles de las unidades estructurales de diamina en la resina de poliamida (A) se obtienen a partir de xililendiamina,  
 45 en donde la resina de poliamida (A) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 6.000 a 30.000, y

- en donde la cantidad de componentes con un peso molecular que no es superior a 1.000 en la resina de poliamida (A) es de 0,5 a 5% en masa, basado en la masa de la resina de poliamida (A), en una película o fibra;
- 5 una etapa de apilamiento de un material fibroso (B) y la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película o fibra; y
- una etapa de aplicar después calor y presión a la misma con el fin de impregnar la resina de poliamida (A) en el material fibroso (B).
- 10 **16.** El método de producción según la reivindicación 15, en donde la etapa de impregnación de la resina de poliamida (A) en el material fibroso (B) se lleva a cabo en una atmósfera calentada mediante la aplicación de presión sucesivamente por medio de una pluralidad de rodillos.
- 17.** El método de producción según la reivindicación 15, en donde la capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película o una fibra es de al menos 5 J/g y la capacidad térmica de cristalización de la resina de poliamida (A) en el material compuesto de tipo resina de poliamida obtenido es de al menos 5 J/g.
- 15 **18.** El método de producción según la reivindicación 15, en donde la rugosidad de la superficie (Ra) de la película de resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película es de 0,01 a 1  $\mu\text{m}$ .
- 19.** El método de producción según la reivindicación 15, en donde la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una fibra es un multifilamento y una finura de monofilamento de la misma es de 1 a 30 dtex.
- 20 **20.** El método de producción según la reivindicación 15 o 19, en donde la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una fibra es un multifilamento y la resistencia a la tracción de la misma es de 1 a 10 gf/d.
- 21.** El método de producción según la reivindicación 15, en donde la película de la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película es una película producida a partir de una película coextruida de la resina de poliamida (A) y una resina de poliolefina (C) al desprender la capa de resina de poliolefina (C) de esta película coextruida.
- 25 **22.** El método de producción según la reivindicación 15, en donde el contenido en humedad de la resina de poliamida (A) que se ha convertido en una película o una fibra es de 0,01 a 0,15% en masa.
- 23.** Un método de producción de una pieza moldeada, en donde el material compuesto de tipo resina de poliamida obtenido según la reivindicación 15, se calienta y luego se moldea a una temperatura de 70 a 150°C en una boquilla o con un rodillo.
- 24.** El método de producción de una pieza moldeada según la reivindicación 23, que comprende:
- 30 una etapa de formación de una capa de resina de poliamida en la superficie de una pieza moldeada.
- 25.** Una pieza moldeada obtenible mediante moldeo del material compuesto de tipo resina de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.