

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 241**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04	(2006.01) D04H 3/115	(2012.01)
B32B 5/28	(2006.01) C08L 67/02	(2006.01)
B32B 5/02	(2006.01)	
B32B 5/06	(2006.01)	
B32B 5/12	(2006.01)	
B32B 7/09	(2009.01)	
B29C 70/22	(2006.01)	
B29C 70/54	(2006.01)	
D04H 3/002	(2012.01)	
D04H 3/04	(2012.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2019 PCT/JP2019/030184**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2020 WO20031834**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2019 E 19848631 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3835340**

54 Título: **Material de base de resina textil multiaxial y método para la producción del mismo**

30 Prioridad:

07.08.2018 JP 2018148316
07.08.2018 JP 2018148317

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2024

73 Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-muromachi, 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP

72 Inventor/es:

OUCHIYAMA, NAOYA;
OME, HIROYUKI y
SHIRAHASE, AKIHIKO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 980 241 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 de base de resina textil multiaxial y método para la producción del mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un material de base de resina de material textil multiaxial y a un método de producción del mismo.

10 Antecedentes de la técnica

Los materiales compuestos avanzados que usan fibras de carbono o fibras de aramida como material de refuerzo están aplicándose cada vez más principalmente en el campo aeroespacial. Entre tales materiales, los materiales compuestos reforzados con material textil tridimensional tienen un historial relativamente largo de desarrollo tecnológico y se han usado parcialmente en la práctica. En particular, en los últimos años, están llamando la atención desde el punto de vista de la reducción de costes, y se han realizado investigación y desarrollo tecnológico para los mismos. Las estructuras de fibras de múltiples capas obtenidas mediante tecnología textil incluyen materiales textiles entrelazados ("*interlock*"), obtenidos mediante la mejora del método de calada para telares para materiales textiles planos, y materiales textiles multiaxiales, que tienen hilos fuera de plano. En particular, se sabe que la técnica de material textil multiaxial es una técnica esperanzadora para proporcionar preformas compuestas, ya que los materiales textiles multiaxiales pueden tener buenas propiedades de tendido en el plano mediante la alineación de hilos en la dirección de bias.

Para la técnica de material textil multiaxial, la técnica de costura es indispensable. Puede obtenerse una estructura laminada permitiendo que los hilos de costura penetren en la dirección de grosor y realizando la costura alternando los hilos de costura a lo largo de la dirección de superficie entre la superficie delantera y la superficie trasera del cuerpo laminado. Puesto que la estructura laminada tiene sólo un pequeño número de porciones de rizado y tiene una excelente lisura superficial, puede someterse ventajosamente a impregnación con resina. Por otro lado, principalmente en los campos aeronáutico y automovilístico, el desarrollo tecnológico más reciente ha sido demandado fuertemente para proporcionar desarrollo tecnológico para materiales textiles multiaxiales altamente funcionales usando una técnica de hilo de costura que dota a los hilos de costura no sólo de la función como hilos de fijación para materiales textiles multiaxiales, sino también de valores añadidos tales como resistencia al impacto, y/o usando una técnica de hilo de costura que dota a los hilos de costura de alta durabilidad (resistencia a la hidrólisis y resistencia al deterioro por calor).

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Los ejemplos de materiales textiles multiaxiales que usan una composición de resina de poliéster termoplástica como hilos de costura incluyen aquellos en los siguientes documentos de patente 1 y 2.

El documento de patente 1 da a conocer un material textil multiaxial que comprende un material de base de material textil multiaxial y una película de resina termoplástica integrados juntos mediante costura con hilos de costura.

El documento de patente 2 da a conocer una lámina compuesta que comprende: un material de base de material textil multiaxial; y una lámina de refuerzo de fibra orientada unidireccionalmente que se adhiere temporalmente y unida al mismo mediante una resina dispuesta en capas sobre al menos un lado del material de base; integrándose juntos el material de base y la lámina mediante costura con hilos de costura orientados en la dirección de lámina de fibra de refuerzo.

El documento de patente 3 se refiere a un material textil tejido multiaxial, que comprende un sustrato de material textil tejido multiaxial y una película de resina termoplástica y es fácilmente manipulable. El documento de patente 3 se refiere además a una lámina compuesta obtenida calentando el material textil tejido multiaxial y a un material compuesto obtenido calentando y comprimiendo el material textil tejido multiaxial o la lámina compuesta o el material laminado de una pluralidad de los materiales textiles tejidos multiaxiales o las láminas compuestas. El material textil tejido multiaxial se obtiene particularmente integrando el sustrato de material textil tejido multiaxial con la película termoplástica mediante sutura con un hilo de costura. El material textil tejido multiaxial o la lámina compuesta obtenida calentando el material textil tejido multiaxial para impregnar al menos una parte de la resina termoplástica en el sustrato de material textil tejido multiaxial o el material laminado de una pluralidad de los materiales textiles tejidos multiaxiales o las láminas compuestas se calienta y se moldea a presión para proporcionar el material compuesto que tiene un excelente rendimiento mecánico.

El documento de patente 4 se refiere a un material textil cosido multiaxial capaz de preparar simplemente una preforma y proporcionar un FRP económico que tiene propiedades de impregnación con resina y uniformidad

excelentes, una superficie lisa y excelentes características mecánicas y a proporcionar un método de moldeo. Este material textil cosido multiaxial de refuerzo comprende una pluralidad de hilos de fibra de refuerzo paralelos en forma de una lámina, que se compone de capas, que atraviesan y laminan al menos dos o más capas de las capas, formando un material laminado e integrando el material laminado con hilos de costura de hilos de polímero de bajo punto de fusión e hilos de polímero de alto punto de fusión diferentes en cuanto al punto de fusión.

El documento de patente 5 se refiere a un método para producir un material de base de material textil tricotado con incrustación multiaxial con alta productividad, a un material de base de material textil tricotado con incrustación multiaxial que permite la producción de un artículo moldeado, que es excelente en cuanto a lisura de superficie y tiene una alta resistencia mecánica y un alto módulo elástico, y a un material compuesto reforzado con fibra que incluye el material de base de material textil tricotado con incrustación multiaxial. Además, se describe un método para producir un material de base de material textil tricotado con incrustación multiaxial, comprendiendo el método: realizar un tratamiento de presurización y calentamiento a un precursor de material de base de material textil tricotado con incrustación multiaxial que incluye una pila multiaxial y un hilo de costura que puede formarse en un material textil tricotado de contención, que está dispuesto para contener la pila multiaxial, en condiciones específicas, y un material de base de material textil tricotado con incrustación multiaxial en el que una anchura de abertura de la fibra de refuerzo que constituye el material de base de material textil tricotado con incrustación multiaxial es igual o inferior a un diámetro nominal del hilo de costura que puede formarse en un material textil tricotado de contención.

[Documento de patente 1] JP 2006-291369 A

[Documento de patente 2] JP 2006-150904 A

[Documento de patente 3] JP 2002-227066 A

[Documento de patente 4] JP 2002-227068 A

[Documento de patente 5] WO2017/104481 A1

Sumario de la invención

Problemas que va a resolver la invención

Sin embargo, en la técnica descrita en el documento de patente 1, aunque puede obtenerse un material textil multiaxial que tiene capacidad de moldeo y propiedades de impregnación con resina excelentes, no se mejoran sus hilos de costura en cuanto a resistencia a la hidrólisis y resistencia al deterioro por calor y, además, no se mejoran la resistencia al impacto ni la resistencia a la compresión (CAI). Por tanto, el material textil multiaxial es prácticamente insatisfactorio.

En la técnica descrita en el documento de patente 2, aunque se mejoran la lisura de superficie y las propiedades de impregnación con resina mediante la unión de una lámina de resina termoplástica por fusión térmica sobre la superficie de un material de base de material textil multiaxial, no se mejoran la durabilidad ni la resistencia al impacto de los hilos de costura de unión. Por tanto, siguen existiendo problemas prácticos.

En vista de esto, un objeto de la presente invención es proporcionar un material de base de resina de material textil multiaxial que tenga propiedades de impregnación con resina, propiedades dinámicas del material compuesto (propiedades mecánicas, CAI), resistencia a la hidrólisis y resistencia al deterioro por calor excelentes.

Medios para resolver los problemas

Con el fin de resolver los problemas anteriores, el material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas, tiene una de las siguientes configuraciones:

Un material de base de resina de material textil multiaxial que comprende un material textil multiaxial impregnado con una resina termoendurecible (B),

comprendiendo el material textil multiaxial un cuerpo laminado que comprende un material de base de material textil multiaxial que comprende láminas de haces de fibras dispuestas en capas en diferentes ángulos,

comprendiendo las láminas de haces de fibras haces de fibras alineados unidireccionalmente cosidos con hilos de costura compuestos por una resina termoplástica (A),

penetrándose el material de base de material textil multiaxial en la dirección de grosor por otros cuerpos de los

hilos de costura,

cosiéndose el cuerpo laminado con los otros cuerpos de los hilos de costura de manera que los hilos se alternan a intervalos predeterminados a lo largo de la dirección de superficie entre la superficie delantera y la superficie trasera del cuerpo laminado,

teniendo la resina termoplástica (A) un punto de reblandecimiento, siendo el punto de reblandecimiento mayor que la temperatura de impregnación con resina de la resina termoendurecible (B), en el que la resina termoplástica (A) está compuesta por una composición de resina de poliéster termoplástica (C) que tiene una concentración de grupos carboxilo de 0 a 20 eq/t.

El método de producción del material compuesto reforzado con fibra de la presente invención tiene la siguiente configuración:

un método de producción de un material compuesto de material textil multiaxial, comprendiendo el método las etapas de:

impregnar, con una resina termoendurecible (B), un material laminado de material de base de material textil multiaxial que comprende láminas de haces de fibras dispuestas en capas en diferentes ángulos, comprendiendo las láminas de haces de fibras haces de fibras alineados unidireccionalmente cosidos con hilos de costura compuestos por una resina termoplástica (A), penetrándose el material laminado de material de base de material textil multiaxial en la dirección de grosor por otros cuerpos de los hilos de costura y cosiéndose con los otros cuerpos de los hilos de costura de manera que los hilos se alternan a intervalos predeterminados a lo largo de la dirección longitudinal; y

curar la resina termoendurecible (B);

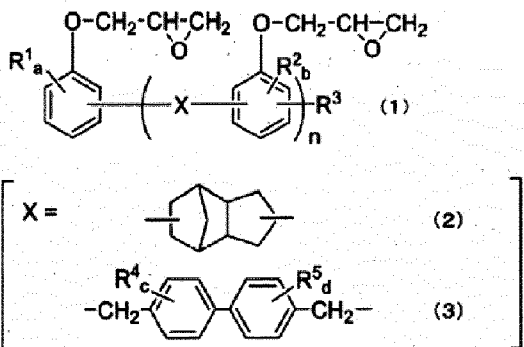
en el que

la resina termoplástica (A) tiene un punto de reblandecimiento, siendo el punto de reblandecimiento mayor que la temperatura de impregnación con resina de la resina termoendurecible (B); en el que la resina termoplástica (A) está compuesta por una composición de resina de poliéster termoplástica (C) que tiene una concentración de grupos carboxilo de 0 a 20 eq/t; y

en un procedimiento de descomposición espinodal temprano debido al curado de la resina termoendurecible (B), a un procedimiento de formación de una estructura de ambas fases continuas que tiene un periodo estructural de componente (A) o componente (B) de 0,001 a 0,1 μm le sigue un procedimiento de formación de una estructura de ambas fases continuas que tiene un periodo estructural de 0,01 a 1 μm o de formación de una estructura en dispersión que tiene una distancia entre partículas de 0,01 a 1 μm .

En el material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, la composición de resina de poliéster termoplástica (C) es preferiblemente una composición de resina que comprende: (a) de 0,05 a 5 partes en peso de una resina epoxidica novolaca representada por la siguiente fórmula general (1); y (b) de 0,01 a 1 parte en peso de un compuesto de fósforo reductor representado por la siguiente fórmula general (4); con respecto a 100 partes en peso de resina de poliéster termoplástica.

Fórmula química 1



(en las que

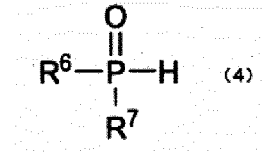
en la fórmula general (1), X representa un grupo divalente representado por la fórmula general (2) o (3);

en las fórmulas generales (1) y (3), R¹, R², R⁴ y R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno independientemente alquilo C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₀; y R³ representa un átomo de hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₀;

5 en la fórmula general (1), n representa un valor que es mayor de 0 y no mayor de 10; y

en las fórmulas generales (1) y (3), a, c y d representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4, y b representa un número entero de 0 a 3.)

10 [Fórmula química 2]



15 (en la que

en la fórmula general (4), R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno (con la condición de que R⁶ y R⁷ no sean simultáneamente hidrógeno), OM (en el que O es un átomo de oxígeno cargado negativamente y M es un contraión cargado positivamente), alquilo C₁-C₂₀, alquileno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquiloxilo C₁-C₂₀, polioxilalquileno compuesto por alquileno C₂-C₄ y ariloxilo C₆-C₂₀;

20 el alquilo, alquileno, arilo, alquiloxilo, polioxilalquileno y/o ariloxilo está(n) opcionalmente sustituido(s) de manera arbitraria y selectiva, y el/los sustituyente(s) para la sustitución arbitraria y selectiva se selecciona(n) independientemente del grupo que consiste en un grupo OH, un halógeno, un grupo COOH, un grupo COOR⁸ (en el que R⁸ es alquilo C₁-C₄) y un grupo NH₂;

25 el número de sustituciones, cuando el alquilo, alquileno, arilo, alquiloxilo, polioxilalquileno y/o ariloxilo está(n) sustituido(s) de manera arbitraria y selectiva, es de 1 ó 2; y

30 R⁶ y R⁷ están opcionalmente unidos juntos mediante reticulación.)

En el material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, la composición de resina de poliéster termoplástica (C) es preferiblemente una composición de resina de poli(tereftalato de etileno).

35 En el material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, el material de base de material textil multiaxial tiene preferiblemente un peso por unidad de área de 10 a 2000 g/m².

40 En el material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, el material de base de material textil multiaxial está preferiblemente integrado con una(s) capa(s) de resina termoplástica porosa(s) mediante costura con los otros cuerpos de los hilos de costura.

En el material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, la(s) capa(s) de resina termoplástica porosa(s) tiene(n) preferiblemente un peso por unidad de área de 5 a 50 g/m².

45 En el material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, la(s) capa(s) de resina termoplástica porosa(s) es/son preferiblemente un(os) material(es) textil(es) no tejido(s) de fibras de resina termoplástica.

50 En el material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, los haces de fibras están compuestos preferiblemente por fibras de carbono o fibras de vidrio.

Efecto de la invención

55 Según la presente invención, puede obtenerse un material de base de resina de material textil multiaxial que tiene alta durabilidad, alta resistencia al impacto y altas propiedades de impregnación usando, como hilo de costura, una composición de resina de poliéster termoplástica que tiene resistencia a la hidrólisis, resistencia al deterioro por calor y resistencia a la compresión tras impacto excelentes.

Breve descripción de los dibujos

60 La figura 1 es una vista en perspectiva que ilustra un ejemplo del material de base de resina reforzado con fibra

de la presente invención.

La figura 2 es una vista en sección transversal en la dirección de grosor que ilustra un ejemplo de la configuración de capas del material de base de resina reforzado con fibra de la presente invención, en el que un material de base de material textil multiaxial se forma mediante laminación de 16 capas (16 pliegues) en ángulos arbitrarios angles a un grosor de laminación de 1 mm ($[+45^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}/90^{\circ}]_{2s}$).

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación se describen en detalle realizaciones de la presente invención.

Resina termoplástica (A)

La resina termoplástica (A) usada para los hilos de costura en la presente invención puede ser o bien una resina cristalina o bien una resina amorfa. El componente (A) tiene un punto de reblandecimiento mayor que la temperatura de impregnación con resina de la resina termoendurecible (B), con lo cual el material de base de material textil multiaxial está impregnado. En la presente descripción, el "punto de reblandecimiento" significa la temperatura a la cual los hilos de costura se ablandan/funden cuando aumenta la temperatura de los hilos de costura. Más específicamente, el "punto de reblandecimiento" significa el punto de fusión en casos en los que los hilos de costura están compuestos por una resina cristalina o significa la temperatura de transición vítrea en casos en los que los hilos de costura están compuestos por una resina amorfa. En casos en los que los hilos de costura están compuestos por una resina cristalina, el punto de reblandecimiento (es decir, el punto de fusión) es preferiblemente no menor de 140 °C, más preferiblemente no menor de 180 °C. En casos en los que los hilos de costura están compuestos por una resina amorfa, el punto de reblandecimiento (es decir, la temperatura de transición vítrea) es preferiblemente no menor de 130 °C, más preferiblemente no menor de 160 °C. En casos en los que el punto de reblandecimiento de los hilos de costura compuestos por la resina termoplástica (A) es inferior a la temperatura de impregnación con resina de la resina termoendurecible (B), la resina termoendurecible tiende a compatibilizarse con el componente (A) tras la impregnación con resina, conduciendo a una viscosidad aumentada, lo que da como resultado propiedades de impregnación deficientes.

Resina termoendurecible (B)

En la presente invención, la "temperatura de impregnación con resina" significa la temperatura a la cual el material de base de material laminado de material textil multiaxial está impregnado con la resina termoendurecible (B), temperatura que corresponde a una temperatura condición a un nivel al cual la resina termoendurecible (B) presenta fluidez. En casos en los que la temperatura se aumenta excesivamente hasta una temperatura no menor de la temperatura de impregnación con resina en la presente invención, la temperatura alcanza la temperatura de curado, provocando un aumento brusco en la viscosidad, lo que da como resultado una impregnación deficiente.

La resina epoxídica termoendurecible (B) usada en la presente invención es preferiblemente una resina epoxídica cuyo precursor es un compuesto tal como un fenol, una amina, un ácido carboxílico o un carbono insaturado intramolecular.

Los ejemplos de resinas epoxídicas de tipo glicidil éter cuyo precursor es un fenol incluyen resinas epoxídicas de tipo bisfenol A, resinas epoxídicas de tipo bisfenol F, resinas epoxídicas de tipo bisfenol S, resinas epoxídicas que tienen una estructura principal de bifenilo, resinas epoxídicas de tipo novolacas de fenol, resinas epoxídicas de tipo novolacas de cresol, resinas epoxídicas de tipo resorcinol, resinas epoxídicas que tienen una estructura principal de naftaleno, resinas epoxídicas de tipo trisfenilmetano, resinas epoxídicas de tipo aralquilo de fenol, resinas epoxídicas de tipo dicitlopentadieno y resinas epoxídicas de tipo difenilfluoreno; isómeros de las mismas; y productos sustituido con alquilo o halógeno de las mismas. Los ejemplos de este tipo de resinas epoxídicas también incluyen compuestos producidos modificando una resina epoxídica fenólica con uretano o isocianato.

Los ejemplos de resinas epoxídicas de tipo glicidilamina cuyo precursor es una amina incluyen tetraglicidildiaminodifenilmetano, compuestos de glicidilo de xilendiamina, triglicidilaminofenol y glicidilaminilina; regioisómeros de los mismos; y productos sustituidos con alquilo o halógeno de los mismos.

Los ejemplos de resinas epoxídicas cuyo precursor es un ácido carboxílico incluyen compuestos de glicidilo de ácido ftálico e isómeros de compuestos de glicidilo de ácido hexahidroftálico y ácido dímero.

Los ejemplos de resinas epoxídicas cuyo precursor es un carbono insaturado intramolecular incluyen resinas epoxídicas alicíclicas.

El equivalente epoxídico de la resina epoxídica en la presente invención es preferiblemente de 90 a 3000. En casos en los que el equivalente epoxídico es superior a 3000, la resina puede presentar alta viscosidad, de modo que un material preimpregnado preparado a partir de la composición de resina puede presentar baja pegajosidad

y bajas propiedades de caída. En casos en los que el equivalente epoxídico es inferior a 90, la resina puede presentar alta densidad de reticulación, de modo que el producto curado puede ser frágil.

5 El agente de curado para la resina epoxídica en la presente invención no está limitado siempre que la resina epoxídica pueda curarse con el mismo. El agente de curado puede ser un agente de curado que provoca la reacción de adición de una amina, un anhídrido de ácido, o similar, o puede ser un catalizador de curado que provoca polimerización por adición tal como polimerización catiónica o polimerización aniónica. Pueden usarse dos o más clases de agentes de curado en combinación. El agente de curado es preferiblemente un compuesto que contiene un grupo amino, un grupo anhídrido de ácido o un grupo azida. Los ejemplos del agente de curado incluyen diciandiamida, amina alicíclica, amina alifática, amina aromática, ésteres de ácido aminobenzoico, anhídridos de ácido, resinas novolacas de fenol, resinas novolacas de cresol, derivados de imidazol y compuestos fenólicos tales como t-butilcatecol; y complejos de ácidos de Lewis tales como complejo de trifluoruro de boro y complejo de tricloruro de boro. La cantidad del agente de curado añadida para la reacción de adición es preferiblemente de 0,5 a 1,5 equivalentes con respecto a 1 equivalente de grupos epoxi. En casos en los que la cantidad es menor de 0,5 equivalentes, la resina no se cura completamente, de modo que no pueden obtenerse buenas propiedades mecánicas. En casos en los que la cantidad es mayor de 1,5 equivalentes, permanece una gran cantidad de agente de curado sin reaccionar, de modo que no pueden obtenerse buenas propiedades mecánicas. La cantidad del catalizador de curado añadida no está limitada, y es preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina epoxídica.

20 Composición de resina de poliéster termoplástica (C)

25 Como resina termoplástica (A) que constituye los hilos de costura en la presente realización, se usa de manera especialmente preferible una composición de resina de poliéster termoplástica (C). Mediante esto, el material compuesto puede presentar una resistencia al agua mejorada en comparación con casos en los que se usa una resina que tiene alta capacidad de absorción de agua tal como una poliamida. Como resultado, el material compuesto de material textil multiaxial de la presente realización puede usarse preferiblemente para un artículo moldeado tal como un elemento estructural primario para una aeronave.

30 La composición de resina de poliéster termoplástica (C) usada en la presente invención contiene preferiblemente: (a) de 0,05 a 5 partes en peso de una resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1); y (b) de 0,01 a 1 parte en peso de un compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4); con respecto a 100 partes en peso de resina de poliéster termoplástica. Aunque una resina de poliéster termoplástica presenta capacidad de moldeo por inyección y propiedades mecánicas excelentes, la resina experimenta fácilmente degradación de los enlaces éster debido a la hidrólisis, dando como resultado un aumento de la concentración de grupos carboxilo. A medida que aumenta la concentración de grupos carboxilo, se fomenta la disminución del peso molecular de la resina de poliéster termoplástica, conduciendo al deterioro de las propiedades mecánicas. En la presente invención, la inclusión de (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) junto con la resina de poliéster termoplástica provoca la reacción entre los grupos carboxilo de la resina de poliéster termoplástica producida por la hidrólisis y los grupos epoxi de (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1), para permitir la supresión del aumento de la concentración de grupos carboxilo. Por tanto, pueden mantenerse las altas propiedades mecánicas originales de la resina de poliéster termoplástica.

45 Cuando se degradan los grupos éster de una resina de poliéster termoplástica por deterioro oxidativo en un entorno a alta temperatura, aumenta la concentración de grupos carboxilo, conduciendo al deterioro de la resistencia a la hidrólisis y la resistencia mecánica. Por tanto, en casos en los que la resina se expone a un entorno a alta temperatura durante un tiempo prolongado o en casos de retención de masa fundida a alta temperatura, la resistencia a la hidrólisis puede ser insuficiente incluso cuando se incluye (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1). Sin embargo, mediante la inclusión adicional de (b) compuesto de fósforo reductor, pueden reducirse los peróxidos orgánicos producidos por deterioro oxidativo mediante (b) compuesto de fósforo reductor, para permitir la supresión del aumento de los grupos carboxilo producidos como producto de degradación.

55 Resina de poliéster termoplástica

60 En la presente invención, la resina de poliéster termoplástica usada para la composición de resina de poliéster termoplástica (C) es un polímero o copolímero que contiene, como unidad(es) estructural(es) principal(es), al menos un residuo seleccionado del grupo que consiste en: (1) un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un diol o un derivado formador de éster del mismo; (2) ácido hidroxicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo; y (3) lactona. El término "que contiene, como unidad(es) estructural(es) principal(es)" en el presente documento significa que al menos un residuo seleccionado del grupo que consiste en (1) a (3) descritos anteriormente está contenido en no menos del 50 % en mol. En un modo preferido, el al menos un residuo está contenido en no menos del 80 % en mol. En particular, se prefiere un polímero o copolímero que contiene, como unidades estructurales principales, residuos de (1) un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un diol o un derivado formador de éster del mismo puesto que presenta

propiedades mecánicas y resistencia al calor excelentes.

Los ejemplos del ácido dicarboxílico o derivado formador de éster del mismo incluyen: ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, bis(p-carboxifenil)metano, ácido antracenedicarboxílico, ácido dicarboxílico de 4,4'-difenil éter, ácido isoftálico de 5-tetrabutilfosfonio y ácido sulfoisofáltico de 5-sodio; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, ácido malónico, ácido glutárico y ácido dímero; ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; y derivados formadores de éster de los mismos. Pueden usarse dos o más de éstos.

Los ejemplos del diol o derivado formador de éster del mismo incluyen: glicoles alifáticos o alicíclicos C₂-C₂₀ tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, decametilenglicol, ciclohexanodimetanol, ciclohexanodiol y dioles dímeros; glicoles de cadena larga que tienen un peso molecular de 200 a 100.000 tales como polietilenglicol, poli-1,3-propilenglicol y politetrametilenglicol; compuestos dioxilados aromáticos tales como 4,4'-dihidroxibifenilo, hidroquinona, t-butilhidroquinona, bisfenol A, bisfenol S y bisfenol F; y derivados formadores de éster de los mismos. Pueden usarse dos o más de éstos.

Los ejemplos del polímero o copolímero que contiene, como unidades estructurales, un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un diol o un derivado formador de éster del mismo incluyen resinas de poliéster aromáticas tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(isoftalato de propileno), poli(isoftalato de butileno), poli(naftalato de butileno), poli(isoftalato/tereftalato de propileno), poli(isoftalato/tereftalato de butileno), poli(tereftalato/naftalato de propileno), poli(tereftalato/naftalato de butileno), poli(tereftalato/decanodicarboxilato de butileno), poli(tereftalato/sulfoisofáltico de 5-sodio de propileno), poli(tereftalato/sulfoisofáltico de 5-sodio de butileno), poli(tereftalato de propileno)/polietilenglicol, poli(tereftalato de butileno)/polietilenglicol, poli(tereftalato de propileno)/politetrametilenglicol, poli(tereftalato de butileno)/politetrametilenglicol, poli(tereftalato/isoftalato de propileno)/politetrametilenglicol, poli(tereftalato/isoftalato de butileno)/politetrametilenglicol, poli(tereftalato/succinato de butileno), poli(tereftalato/adipato de propileno), poli(tereftalato/adipato de butileno), poli(tereftalato/sebacato de propileno), poli(tereftalato/sebacato de butileno), poli(tereftalato/isoftalato/adipato de propileno), poli(tereftalato/isoftalato/succinato de butileno), poli(tereftalato/isoftalato/adipato de butileno) y poli(tereftalato/isoftalato/sebacato de butileno). El símbolo "P" en el presente documento representa un copolímero.

Entre éstos, desde el punto de vista de mejorar adicionalmente las propiedades mecánicas y la resistencia al calor, el polímero o copolímero es más preferiblemente un polímero o copolímero que contiene, como unidades estructurales principales, un residuo de un ácido dicarboxílico aromático o un derivado formador de éster del mismo y un residuo de un diol alifático o un derivado formador de éster del mismo. El polímero o copolímero es todavía más preferiblemente un polímero o copolímero que contiene, como unidades estructurales principales, un residuo de ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico o un derivado formador de éster de los mismos y un residuo de un diol alifático seleccionado del grupo que consiste en propilenglicol y butanodiol o un derivado formador de éster de los mismos.

Entre éstos, se prefieren especialmente las resinas de poliéster aromáticas tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(naftalato de propileno), poli(naftalato de butileno), poli(isoftalato/tereftalato de propileno), poli(isoftalato/tereftalato de butileno), poli(tereftalato/naftalato de propileno) y poli(tereftalato/naftalato de butileno). Se prefiere todavía más poli(tereftalato de etileno) desde el punto de vista de su capacidad de moldeo y resistencia al calor excelentes. Pueden usarse dos o más de éstos en contenidos arbitrarios.

En la presente invención, la razón de ácido tereftálico o su derivado formador de éster con respecto al ácido dicarboxílico total que constituye el polímero o copolímero que contiene, como unidades estructurales principales, un residuo de un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un residuo de un diol o un derivado formador de éster del mismo es preferiblemente no menor del 30 % en mol, más preferiblemente no menor del 40 % en mol.

En la presente invención, como resina de poliéster termoplástica puede usarse una resina de poliéster cristalina líquida capaz de desarrollar anisotropía tras la fusión. Los ejemplos de las unidades estructurales de la resina de poliéster cristalina líquida incluyen unidades de oxicarbonilo aromáticas, unidades dioxiladas aromáticas, unidades de dicarbonilo aromáticas y/o alifáticas, unidades dioxiladas de alquileo y unidades imino-oxiladas aromáticas.

La cantidad de grupos terminales carboxilo en la resina de poliéster termoplástica usada en la presente invención es no mayor de 20 eq/t, preferiblemente no mayor de 15 eq/t, desde el punto de vista de la fluidez, la resistencia a la hidrólisis y la resistencia al calor. El límite inferior de la cantidad de grupos terminales carboxilo es de 0 eq/t. El valor de la cantidad de grupos terminales carboxilo en la resina de poliéster termoplástica en el presente

documento es un valor medido disolviendo la resina de poliéster termoplástica en un disolvente de o-cresol/cloroformo y luego realizando valoración con hidróxido de potasio etanólico.

5 El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de poliéster termoplástica usada en la presente invención es preferiblemente superior a 8000 y no superior a 500.000, más preferiblemente superior a 8.000 y no superior a 300.000, todavía más preferiblemente superior a 8.000 y no superior a 250.000, desde el punto de vista de mejorar adicionalmente las propiedades mecánicas. En la presente invención, el valor de Mw de la resina de poliéster termoplástica es un valor en cuanto a poli(metacrilato de metilo) (PMMA) medido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) usando hexafluoroisopropanol como disolvente.

10 La resina de poliéster termoplástica usada en la presente invención puede producirse mediante un método de policondensación, método de polimerización por apertura de anillo, o similar, conocido. El método de producción puede ser o bien polimerización discontinua o bien polimerización continua, y la reacción aplicada puede ser o bien transesterificación o bien polimerización directa. Desde el punto de vista de la productividad, se prefiere la polimerización continua. Se emplea más preferiblemente la polimerización directa.

15 En casos en los que la resina de poliéster termoplástica usada en la presente invención es un polímero o copolímero obtenido mediante reacción de condensación usando, como componentes principales, un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un diol o un derivado formador de éster del mismo, la resina puede producirse sometiendo el ácido dicarboxílico o derivado formador de éster del mismo y el diol o derivado formador de éster del mismo a reacción de esterificación o reacción de transesterificación y luego realizando reacción de policondensación.

20 Para fomentar eficazmente la reacción de esterificación o reacción de transesterificación y la reacción de policondensación, se añade(n) preferiblemente catalizador(es) de reacción de polimerización para estas reacciones. Los ejemplos específicos del/de los catalizador(es) de reacción de polimerización incluyen compuestos orgánicos de titanio tales como éster metílico, éster tetra-n-propílico, éster tetra-n-butílico, éster tetraisopropílico, éster tetraisobutilico, éster tetra-terc-butílico, éster ciclohexílico, éster fenílico, éster bencílico y éster toliílico de ácido titánico, y ésteres mixtos de los mismos; compuestos de estaño tales como óxido de dibutilestaño, óxido de metilfenilestaño, tetraetilestaño, óxido de hexaetildiestaña, óxido de ciclohexahexildiestaña, óxido de didodecilestaño, hidróxido de trietilestaño, hidróxido de trifenilestaño, acetato de triisobutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de difenilestaño, tricloruro de monobutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño, sulfuro de dibutilestaño y óxido de butilhidroxiestaño, así como ácidos alquilestannónicos incluyendo ácido metilestannónico, ácido etilestannónico y ácido butilestannónico; compuestos de zircona tales como tetra-n-butóxido de zirconio; y compuestos de antimonio tales como trióxido de antimonio y acetato de antimonio. Pueden usarse dos o más de éstos.

35 Entre estos catalizadores de reacción de polimerización, se prefieren los compuestos orgánicos de titanio y los compuestos de estaño. Se usa más preferiblemente el éster tetra-n-butílico de ácido titánico. La cantidad del catalizador de reacción de polimerización añadida está preferiblemente dentro del intervalo de 0,01 a 0,2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina de poliéster termoplástica.

(a) Resina epoxídica novolaca

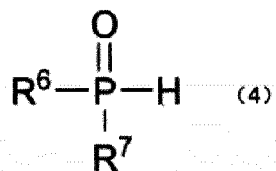
45 La composición de resina de poliéster termoplástica (C) en la presente invención es preferiblemente una composición que contiene (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) en la resina de poliéster termoplástica. Tal como se describió anteriormente, las resinas de poliéster termoplásticas tienden a deteriorarse fácilmente debido a la hidrólisis. Sin embargo, mediante la inclusión de (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1), puede lograrse una resistencia a la hidrólisis mejorada. Además, mediante la selección de (a) resina epoxídica novolaca que tiene la estructura específica, puede suprimirse la exudación de (b) compuesto de fósforo reductor en un entorno de calor húmedo. Pueden incluirse dos o más de éstas.

Fórmula química 3

55

conduciendo al deterioro de la resistencia a la hidrólisis. Sin embargo, mediante la inclusión adicional de (b) compuesto de fósforo reductor representado por la siguiente fórmula general (4), puede suprimirse el aumento de los grupos carboxilo debido al deterioro oxidativo en un entorno a alta temperatura, para permitir el mantenimiento de una excelente resistencia a la hidrólisis.

5
Fórmula química 4



10 (en la que, en la fórmula general (4),

R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno (con la condición de que R⁶ y R⁷ no sean simultáneamente hidrógeno), OM (en el que O es un átomo de oxígeno cargado negativamente y M es un contraión cargado positivamente), alquilo C₁-C₂₀, alquileno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquiloxilo C₁-C₂₀, polioxilalquileno compuesto por alquileno C₂-C₄ y ariloxilo C₆-C₂₀;

15 el alquilo, alquileno, arilo, alquiloxilo, polioxilalquileno y/o ariloxilo está(n) opcionalmente sustituido(s) de manera arbitraria y selectiva, y el/los sustituyente(s) para la sustitución arbitraria y selectiva se selecciona(n) independientemente del grupo que consiste en un grupo OH, un halógeno, un grupo COOH, un grupo COOR⁸ (en el que R⁸ es alquilo C₁-C₄) y un grupo NH₂;

20 el número de sustituciones, cuando el alquilo, alquileno, arilo, alquiloxilo, polioxilalquileno y/o ariloxilo está(n) sustituido(s) de manera arbitraria y selectiva, es de 1 ó 2; y

25 R⁶ y R⁷ están opcionalmente unidos juntos mediante reticulación.)

Los ejemplos específicos de (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4) incluyen compuestos de fosfonato y compuestos de fosfinato.

30 Los ejemplos de los compuestos de fosfonato incluyen ácido fosfónico, ésteres alquílicos de ácido fosfónico, ésteres arílicos de ácido fosfónico y sales metálicas de los mismos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen fosfonato de dimetilo, fosfonato de dietilo, fosfonato de difenilo y sales metálicas de ácido fosfónico.

35 Los ejemplos de los compuestos de fosfinato incluyen ácido hipofosforoso, ésteres alquílicos de ácido hipofosforoso, ésteres arílicos de ácido hipofosforoso, ácido hipofosforoso alquilado, ácido hipofosforoso arilado, ésteres alquílicos y ésteres arílicos de los mismos y sales metálicas de los mismos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen ácido fosfinico, fosfinato de metilo, fosfinato de etilo, fosfinato de propilo, fosfinato de isopropilo, fosfinato de butilo, fosfinato de fenilo, fosfinato de toluilo, fosfinato de xililo, fosfinato de bifenililo, fosfinato de naftilo, fosfinato de antrilo, ésteres alquílicos y ésteres arílicos de los mismos y sales metálicas de los mismos.

45 Desde el punto de vista de suprimir el deterioro oxidativo de la resina de poliéster termoplástica, suprimir el deterioro oxidativo de (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) y mejorar la resistencia a la hidrólisis del artículo moldeado, entre éstos se prefieren las sales metálicas de ácido fosforoso y las sales metálicas de ácido hipofosforoso. Se prefiere especialmente la sal de sodio de ácido hipofosforoso.

50 La cantidad de (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4) incluida es preferiblemente de 0,01 a 1 parte en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina de poliéster termoplástica. En casos en los que la cantidad del compuesto de fósforo reductor incluida está dentro del intervalo preferido descrito anteriormente, puede mejorarse eficazmente la resistencia al deterioro oxidativo y tienden a obtenerse propiedades mecánicas y resistencia a la hidrólisis excelentes. Con respecto al límite inferior, la cantidad del compuesto de fósforo reductor incluida es más preferiblemente no menor de 0,02 partes en peso, todavía más preferiblemente no menor de 0,05 partes en peso. Con respecto al límite superior, la cantidad del compuesto de fósforo reductor incluida es más preferiblemente no mayor de 0,5 partes en peso, todavía más preferiblemente no mayor de 0,3 partes en peso.

60 En la composición de resina de poliéster termoplástica (C) usada en la presente invención, (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) y (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4) se incluyen preferiblemente para permitir reacciones para reducir los grupos carboxilo originalmente

presentes en la resina de poliéster termoplástica. Esto proporciona un primer factor para conferir resistencia a la hidrólisis que no se ha logrado mediante las técnicas convencionales. En vista de esto, la concentración de grupos carboxilo en la composición de resina de poliéster termoplástica después del amasado en estado fundido, es decir, la concentración de grupos carboxilo derivados de la resina de poliéster termoplástica, la concentración de grupos carboxilo derivados del producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) y la concentración de grupos carboxilo derivados del producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4), con respecto al total de la resina de poliéster termoplástica, el producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) y el producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4), es preferiblemente lo más baja posible, y no mayor de 20 eq/t, preferiblemente no mayor de 15 eq/t. En un modo más preferido, la concentración de grupos carboxilo es de 0 eq/t.

La concentración de grupos carboxilo derivados de la resina de poliéster termoplástica, la concentración de grupos carboxilo derivados del producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) y la concentración de grupos carboxilo derivados del producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4), con respecto al total de la resina de poliéster termoplástica, el producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) y el producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4), en la composición de resina de poliéster termoplástica (C) pueden calcularse disolviendo (A) composición de resina de poliéster termoplástica en una disolución mixta de o-cresol/cloroformo (2/1, vol/vol) y luego sometiendo la disolución resultante a valoración con hidróxido de potasio etanólico 0,05 mol/l usando azul de bromofenol al 1 % como indicador. Tal como se describió anteriormente, mediante la inclusión de (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) en la resina de poliéster termoplástica, puede reducirse la cantidad de grupos carboxilo. Mediante la inclusión adicional de (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4), puede suprimirse el deterioro oxidativo de la resina de poliéster termoplástica durante el amasado en estado fundido, para permitir una reducción adicional de la cantidad de grupos carboxilo, lo cual se prefiere.

Para proporcionar un segundo factor para conferir resistencia a la hidrólisis que no se ha logrado mediante las técnicas convencionales, los grupos carboxilo recién producidos mediante la hidrólisis de la resina de poliéster termoplástica se hacen reaccionar preferiblemente con los grupos epoxi, para suprimir un aumento de los grupos carboxilo. En vista de esto, la concentración de grupos epoxi en la composición de resina de poliéster termoplástica (C) después del amasado en estado fundido es preferiblemente no menor de 20 eq/t, más preferiblemente no menor de 30 eq/t, de manera especialmente preferible no menor de 40 eq/t. En casos en los que la concentración de grupos epoxi en la composición de resina de poliéster termoplástica (C) es no mayor de 150 eq/t, pueden lograrse al mismo tiempo mayores niveles de resistencia a la hidrólisis a largo plazo, estabilidad de residencia a alta temperatura y propiedades mecánicas, lo cual se prefiere. La concentración es más preferiblemente no mayor de 130 eq/t. La concentración de grupos epoxi en la composición de poliéster termoplástica puede calcularse disolviendo la composición de resina de poliéster termoplástica (C) en una disolución mixta de o-cresol/cloroformo (2/1, vol/vol) y luego añadiendo a la misma ácido acético y una disolución de bromuro de trietilamonio/ácido acético, seguido de realizar valoración potenciométrica con ácido perclórico 0,1 mol/l-ácido acético.

La composición de resina de poliéster termoplástica (C) usada en la presente invención se obtiene normalmente mediante amasado en estado fundido. Los ejemplos representativos del amasado en estado fundido incluyen un método en el que las materias primas se alimentan a una máquina de amasado en estado fundido normal conocida tal como un extrusora de un solo husillo, extrusora de doble husillo, mezcladora Banbury, amasadora o rodillo de mezclado, seguido de amasado en estado fundido de los materiales a una temperatura de procesamiento correspondiente a la temperatura máxima de fusión de la composición de resina + de 5 a 100 °C. En este procedimiento, el orden de mezclado de las materias primas no está limitado. El método puede ser cualquiera de un método en el que se mezclan juntas la totalidad de las materias primas y luego se someten a amasado en estado fundido mediante el método anterior, un método en el que se mezclan juntas parte de las materias primas y luego se someten a amasado en estado fundido mediante el método anterior, seguido de mezclado adicional de las demás materias primas con las mismas y luego amasado en estado fundido de la mezcla resultante, y un método en el que se mezclan juntas parte de las materias primas y luego se mezclan las demás materias primas con las mismas usando un alimentador lateral durante el amasado en estado fundido con una extrusora de un solo husillo o extrusora de doble husillo.

Con respecto a los componentes aditivos que van a añadirse en pequeñas cantidades, éstos pueden añadirse después de amasar y la granular los demás componentes mediante el método descrito anteriormente o similar, pero antes del moldeo. En la presente invención, para el propósito de modificación, pueden incluirse los siguientes compuestos en la composición de resina de la presente invención siempre que no se deterioren las propiedades de la composición: plastificantes tales como compuestos a base de oligómero de poli(óxido de

alquileno), compuestos a base de tioéter, compuestos a base de éster y compuestos orgánicos a base de fósforo; agentes de nucleación de cristales tales como compuestos orgánicos de fósforo y polieteretercetona; jabones metálicos tales como ceras de ácido montánico, estearato de litio y estearato de aluminio; agentes de liberación tales como policondensados de etilendiamina/ácido esteárico/ácido sebáico y compuestos a base de
 5 silicona; agentes anticolorantes tales como hipofosfito; antioxidantes fenólicos tales como (3,9-bis[2-(3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi)-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5,5]undecano); antioxidantes a base de fósforo tales como (difosfito de bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritol); y otros aditivos habituales tales como agua, lubricantes, absorbedores de ultravioleta, agentes colorantes y agentes espumantes. En casos en los que la
 10 cantidad de cualquiera de los compuestos supera el 20 % en peso de toda la composición, se deterioran las propiedades originales de la resina, lo cual no se prefiere. La cantidad es preferiblemente no mayor del 10 % en peso, más preferiblemente no mayor del 1 % en peso.

La forma de fibra de cada hilo de costura que usa la resina termoplástica (A) usada en la presente invención es un hilo de filamento. El hilo de filamento puede ser uniforme en la dirección longitudinal o puede tener una
 15 variación en su grosor. La forma de sección transversal de cada fibra puede ser una forma redonda; una forma triangular; una forma de L; una forma de T; una forma de Y; una forma de W; una forma octalobulada; una forma plana (con una planitud de aproximadamente 1,3 a 4; tal como una forma de W, una forma de I, una forma de bumerán, una forma de onda, una forma de dango, una forma de capullo o una forma de paralelepípedo rectangular); una forma poligonal tal como una forma de hueso de perro; una forma polilobulada; una forma
 20 hueca; o una forma irregular.

La forma de hilo del hilo de costura que usa la resina termoplástica (A) usada en la presente invención es un hilo de multifilamento o hilo de monofilamento. Para lograr el objeto de la presente invención, se prefiere un
 25 multifilamento.

En casos de un hilo de multifilamento, su finura de monofilamento está preferiblemente dentro del intervalo de 0,01 a 10 dtex, más preferiblemente dentro del intervalo de 0,1 a 10 dtex, de manera especialmente preferible dentro del intervalo de 0,5 a 5 dtex. En casos de un hilo de monofilamento, su finura de monofilamento está
 30 preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 100.000 dtex. La finura total es preferiblemente de 10 a 100.000 dtex, más preferiblemente de 30 a 50.000 dtex.

En el material de base de resina de material textil multiaxial según la presente invención, en un procedimiento de descomposición espinodal temprano debido a la reacción de curado de la resina epoxídica termoendurecible (B) después de la impregnación, se produce preferiblemente la formación de una estructura de ambas fases
 35 continuas con un periodo estructural de componente (A) o componente (B) de 0,001 a 0,1 μm , seguido de desarrollo de una estructura de ambas fases continuas que tiene un periodo estructural de 0,01 a 1 μm o una estructura en dispersión que tiene una distancia entre partículas de 0,01 a 1 μm .

Mediante el control de la estructura de ambas fases continuas o la distancia entre partículas dentro del intervalo descrito anteriormente, pueden lograrse resistencia al impacto y propiedades de compresión excelentes.
 40

Para la confirmación de la estructura de ambas fases continuas o estructura en dispersión, se prefiere confirmar una estructura periódica regular. Esto requiere, por ejemplo, la confirmación de la formación de la estructura de ambas fases continuas mediante microscopía óptica o microscopía electrónica de transmisión y, además, la
 45 confirmación de la aparición de un máximo de dispersión en la medición de dispersión realizada usando un dispositivo de dispersión de rayos X de ángulo pequeño o un dispositivo de dispersión de luz. La presencia del máximo de dispersión en la medición de dispersión demuestra la presencia de una estructura con separación de fases regular que tiene un periodo determinado. En el caso de una estructura de ambas fases continuas, el periodo Λ_m (nm) corresponde al periodo estructural, y en el caso de una estructura en dispersión, corresponde a
 50 la distancia entre partículas. El valor puede calcularse según la siguiente ecuación (1) usando la longitud de onda λ (nm) de la luz dispersada en el medio de dispersión y el ángulo de dispersión θ_m ($^\circ$) que proporciona el máximo de dispersión.

$$\Lambda_m = (\lambda/2)/\text{sen}(\theta_m/2) \dots (1)$$

Incluso en casos en los que el periodo estructural en la estructura de ambas fases continuas o el tamaño de distancia entre partículas en la estructura en dispersión está dentro del intervalo descrito anteriormente, si hay una porción gruesa o similar en una parte de la estructura, en algunos casos no pueden obtenerse las
 60 propiedades originales puesto que, por ejemplo, la porción actúa como origen de destrucción cuando se aplica un impacto. Por tanto, en la presente invención, la uniformidad es importante para el periodo estructural en la estructura de ambas fases continuas o la distancia entre partículas en la estructura en dispersión. La uniformidad puede evaluarse mediante la medición de dispersión de rayos X de ángulo pequeño o la medición de dispersión de luz descrita anteriormente.

65 El procedimiento de descomposición espinodal temprano en la presente invención se define de la siguiente

manera.

5 En la descomposición espinodal, cuando la temperatura de un sistema de mezcla uniformemente compatible una vez preparado a una temperatura dentro de un intervalo compatible se cambia rápidamente a una temperatura dentro de un intervalo inestable, el sistema comienza rápidamente la separación de fases hacia una composición de coexistencia. En este procedimiento, la concentración se monocromatiza a una longitud de onda constante y las dos fases separadas se entrelazan de manera continua y regular entre sí en el periodo estructural (Λ_m) (unidad, nm) para formar una estructura de ambas fases continuas. Después de la formación de la estructura de ambas fases continuas, sólo aumenta la diferencia en la concentración entre las dos fases, mientras que el periodo estructural se mantiene constante. Este procedimiento se denomina procedimiento de descomposición espinodal temprano.

10 El periodo estructural (Λ_m) (unidad, nm) en el procedimiento de descomposición espinodal temprano tiene la siguiente relación termodinámica.

$$15 \quad \Lambda_m \sim [|T_s - T| / T_s]^{-1/2}$$

(en la que T_s representa una temperatura en la curva espinodal).

20 En la descomposición espinodal, a un procedimiento temprano de este tipo le sigue un procedimiento intermedio en el que se producen simultáneamente tanto un aumento de la longitud de onda como un aumento de la diferencia de concentración, un procedimiento tardío en el que la longitud de onda aumenta de manera autosimilar después de que la diferencia de concentración alcance la composición de coexistencia y, finalmente, la separación macroscópica en dos fases. En la invención, la estructura puede fijarse en la etapa en la que se logra un periodo estructural deseado antes de la separación macroscópica final en dos fases.

25 En la presente invención, el material de base de material textil multiaxial significa un material textil que comprende un cuerpo laminado (material de base de material textil multiaxial) que comprende láminas de haces de fibras alineados unidireccionalmente, estando las láminas dispuestas en capas en diferentes ángulos, penetrándose el cuerpo laminado en la dirección de grosor por hilos de costura compuestos por una resina termoplástica (A) y cosiéndose de manera que los hilos se alternan a lo largo de la dirección de superficie entre la superficie delantera y la superficie trasera del cuerpo laminado. En la presente invención, los hilos de costura para la costura del material de base de material textil multiaxial pueden ser hilos que tienen una estructura de cubierta-núcleo que usa un hilo de costura de la resina termoplástica (A) en la presente invención como porción de núcleo y que usa un hilo de un polímero de bajo punto de fusión como porción de cubierta, hilo de costura que puede fundirse mediante moldeo por calor.

30 Para evitar la rugosidad superficial provocada por la costura, el material de base de material textil multiaxial puede laminarse con una(s) capa(s) de resina termoplástica porosa(s) (incluyendo películas y materiales textiles no tejidos en los que se forman orificios pasantes que permiten el paso de una resina) (en el que una o más capas están dispuestas en un lado, en ambos lados y/o entre capas del material de base de material textil multiaxial), y el material laminado resultado puede integrarse mediante costura con hilos de costura. Alternativamente, puede(n) adherirse una(s) lámina(s) de fibras de refuerzo alineadas unidireccionalmente (incluyendo las preparadas mediante fusión térmica de la(s) lámina(s) de resina termoplástica a uno o ambos lados de la lámina de fibras de refuerzo) y unirse a una o ambas superficies del material de base de material textil multiaxial con una resina, y el material laminado resultado puede integrarse mediante costura con hilos de costura.

35 El término "poroso" significa una forma en la que se forman orificios en la dirección de grosor en un plano. Una forma de este tipo no sólo garantiza canales para la resina de matriz y el aire en la dirección de grosor del material de base de material textil multiaxial, sino que también permite, debido a la unión en la dirección planar, la mejora de la estabilidad de anchura en casos de uso de hilos de fibra de refuerzo y la mejora de la estabilidad de forma del material de base de uso de una tela o un grupo de hilos de fibra de refuerzo. Los ejemplos de materiales de resina para formar una capa de resina termoplástica porosa de este tipo incluyen los que tienen forma de material textil no tejido, forma de estera, forma de malla, forma de material textil tejido, forma de material textil tricotado, forma de grupo de fibras cortas, forma de película troquelada y forma de película porosa. Entre éstos, se prefieren los materiales textiles no tejidos, las estereras y las mallas puesto que pueden obtenerse de manera económica y puesto que pueden producirse eficazmente los efectos anteriores debido a sus canales para la resina de matriz y el aire, canales que también se forman en la dirección planar. En casos en los que el material de resina es un material textil no tejido, el diámetro de fibra de las fibras componente es preferiblemente no menor de 1 μm y menor de 100 μm , más preferiblemente no menor de 5 μm y menor de 80 μm , todavía más preferiblemente no menor de 10 μm y menor de 60 μm . En casos en los que el diámetro de fibra está dentro del intervalo preferido, el área de superficie del material de resina es pequeña, de modo que no se inhibe el flujo de resina en la etapa de impregnación con resina mencionada más adelante. Por otro lado, cuando se prepara un FRP a partir del mismo, el grosor entre capas de material de base de fibra de refuerzo puede ser pequeño, de

modo que es menos probable que se disminuya la fracción volumétrica de fibras (Vf).

La capa de resina termoplástica porosa usada en la presente invención puede prepararse usando una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en poliamida, polipropileno, polisulfona, polieterimida, polietersulfona, polietercetona, polieteretercetona, poliamida aromática, poliéster aromático, poli(sulfuro de arileno), policarbonato aromático, poli(óxido de arileno), poliimida termoplástica, poliamida-imida, poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno) y polietileno. En algunas aplicaciones, puede mezclarse parcialmente con la misma una resina termoendurecible. Desde el punto de vista de la resistencia al calor, la resistencia mecánica y la procesabilidad de lámina, se usa de manera especialmente preferible poliamida, poliamida aromática, poli(sulfuro de arileno) o polieterimida.

La capa de resina termoplástica porosa tiene preferiblemente un peso por unidad de área de 5 a 50 g/m², más preferiblemente de 10 a 30 g/m². En casos en los que el peso por unidad de área de la capa de resina termoplástica porosa es no menor de 5 g/m², puede obtenerse un efecto de mejora de tenacidad suficiente. Además, en casos en los que el peso por unidad de área de la resina termoplástica capa es no mayor de 50 g/m², puede reducirse la razón de fibras distintas de las fibras de refuerzo en el material compuesto reforzado con fibra de carbono, de modo que puede suprimirse el deterioro de propiedades mecánicas tales como la resistencia mecánica y el módulo elástico.

En casos en los que el material de base de material textil multiaxial se usa como material laminado, se selecciona preferiblemente de manera que se logre simetría de plano. El material de base de material textil multiaxial tiene preferiblemente un peso por unidad de área de 10 a 2.000 g/m², de manera especialmente preferible de 50 a 1,500 g/m². Los ejemplos preferidos del material de base de material textil multiaxial incluyen [+45°/-45°/-45°/+45°], [0°/-45°/-45°/0°], [0°/+45°/-45°/-45°/+45°/0°] y [0°/+45°/90°/-45°/-45°/90°/+45°/0°].

Los ejemplos de la combinación de materiales de base de material textil multiaxial cuyo material laminado muestra simetría de plano incluyen [+45°/-45°] y [-45°/+45°]; [0°/+45°/-45°] y [-45°/+45°/0°]; y [0°/+45°/-45°/90°] y [90°/-45°/+45°/0°]. 0°, +45°, -45° y 90° representan los ángulos de laminación de las capas que constituyen el material de base de material textil multiaxial, y cada uno de éstos indica que la dirección de eje de fibra de los haces de fibras alineados unidireccionalmente es de 0°, +45°, -45°, o 90°, respectivamente, con respecto a la dirección de longitud del material textil. El ángulo de laminación no está limitado a estos ángulos, y puede ser un ángulo arbitrario.

Las fibras que constituyen los haces de fibras del material textil multiaxial de la presente invención no están limitadas siempre que sean un material de refuerzo de fibra. Los ejemplos de las fibras incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de boro y fibras de metal. Se prefiere especialmente el uso de fibras inorgánicas tales como fibras de carbono o fibras de vidrio.

Hilos de fibra de carbono

Los hilos de fibra de carbono usados en la presente invención tienen preferiblemente un módulo elástico de tracción no menor de 200 GPa y una resistencia a la tracción no menor de 4,5 GPa puesto que tales hilos de fibra de carbono no sólo tienen alta resistencia mecánica y un alto módulo elástico, sino que también tienen una excelente resistencia al impacto. El grosor de los hilos de fibra de carbono no está limitado, y está preferiblemente dentro del intervalo de 550 dtex a 27.000 dtex, más preferiblemente dentro del intervalo de 550 dtex a 23.000 dtex. El número de filamento por hilo de fibra de carbono es de aproximadamente 1.000 cuando el grosor es de 550 dtex y de aproximadamente 400.000 cuando el grosor es de 270.000 dtex.

Los hilos de fibra de carbono usados en la presente realización pueden contener un componente de resina que se adhiere a los mismos como material de fijación para fijar las capas de fibra de carbono juntas o fijar los hilos de fibra de carbono juntos. Como material de fijación, puede usarse una resina fundible por calor cuya viscosidad disminuye tras el calentamiento. Los ejemplos del material de fijación incluyen: (i) resinas termoplásticas cristalinas, tales como poliésteres incluyendo poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(naftalato de etileno) y poliésteres de cristal líquido; poliolefinas incluyendo polietileno, polipropileno y polibutileno; polioximetileno; poliamida; poli(sulfuros de arileno) incluyendo poli(sulfuro de fenileno); policetona; polietercetona; polieteretercetona; polietercetona; polieteracetona; polieternitrito; resinas fluoradas incluyendo politetrafluoroetileno; y polímeros de cristal líquido; (ii) resinas termoplásticas amorfas, tales como resinas de estireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), poli(éter de fenileno), poliimida, poliamida-imida, polieterimida, polisulfona, polietersulfona y poliarilato; y además (iii) elastómeros termoplásticos, tales como elastómeros a base de poliestireno, a base de poliolefina, a base de poliuretano, a base de poliéster, a base de poliamida, a base de polibutadieno, a base de poliisopreno, de resina fluorada y a base de acrilonitrilo; así como copolímeros y productos modificados de los polímeros ejemplificados en (i) a (iii); y además resinas de fenol, resinas de fenoxilo, resinas epoxídicas y resinas mixtas de dos o más de estas resinas. Dependiendo de la aplicación deseada, los componentes de resina ejemplificados pueden mezclarse con un(os) aditivo(s) tal(es) como una carga, un material que confiere conductividad, un retardante de la llama y/o un adyuvante de retardante de la llama.

En casos en los que el material de base de material textil multiaxial debe aplicarse a un molde que tiene una forma compleja sin formar arrugas, es decir, en casos en los que el material de base de material textil multiaxial se adapta a un molde que tiene una forma compleja, la posición de fibra puede desplazarse parcialmente sobre una superficie curva del molde o puede cambiar el ángulo de cruce de las fibras de carbono. Por tanto, el material de base de material textil multiaxial tiene preferiblemente libertad de deformación. Por ejemplo, en casos en los que la lámina de resina termoplástica tiene, por ejemplo, forma de papel o película en lugar de forma de material textil no tejido, la lámina sólo tiene un bajo grado de libertad de deformación, que puede dar como resultado la formación de arrugas en el material de base de material laminado de fibra de carbono cuando la lámina se aplica a una porción curva. Si se forman arrugas en el material de base, las fibras de refuerzo se doblan en la porción arrugada. Por tanto, cuando se forma el material compuesto reforzado con fibra de carbono, la porción arrugada es débil y la porción actúa como origen de destrucción, lo cual no se prefiere.

Material de base de material laminado de material textil multiaxial

El material de base de material laminado de material textil multiaxial en la presente realización comprende: al menos dos capas de fibras laminadas; y una lámina de resina termoplástica en la que se forma una resina termoplástica similar a una red entre las capas de fibras.

En la presente realización, el término "comprende una lámina de resina termoplástica en la que se forma una resina termoplástica similar a una red entre las capas de fibras" incluye no sólo casos en los que las capas de fibras y la lámina de resina termoplástica se laminan simplemente juntas, sino también casos en los que las capas de fibras y la lámina de resina termoplástica se integran juntas llevando a cabo al menos uno de calentamiento y presurización. Los ejemplos del método de integración incluyen (i) un método de calentamiento que usa un horno, un calentador de infrarrojos, o similar, o un método de calentamiento mediante irradiación con luz láser; (ii) un método de calentamiento en el que se provoca directamente que los hilos de fibra de carbono generen calor mediante calentamiento por inducción electromagnética o calentamiento eléctrico; y (iv) un método de presurización que usa un indentador o rodillo sobre una placa plana.

Como método de integración de los hilos de fibra y la lámina de resina termoplástica juntos, se emplea preferiblemente un método en el que al menos parte de las capas de fibras de carbono y la resina termoplástica se cosen con hilos de costura. Este método permite la supresión de la alteración de la orientación de fibra de los hilos de fibra, la supresión de la alteración de intervalos entre los hilos de fibra y la alteración en la conformación del material de base de material laminado de material textil multiaxial. Además, puesto que el método permite la modificación de la forma de sección transversal de los hilos de fibra, pueden formarse canales de impregnación con resina en las capas de fibras.

La integración de los hilos de fibra en las capas de fibras con la lámina de resina termoplástica puede ser fijación parcial en lugar de integración total de las superficies de hilo de fibra. Mediante esto, puede aflojarse la unión de los hilos de fibra mediante la lámina de resina termoplástica y, como resultado, el material de base de material laminado de material textil multiaxial puede conformarse fácilmente en una forma de molde deseada. Los ejemplos del método de fijación parcial incluyen un método que usa un indentador o rodillo sobre una placa plana, indentador o rodillo que tiene porciones sobresalientes dispuestas en un patrón similar a una rejilla.

Además, como método de integración de los hilos de fibra con la lámina de resina termoplástica, puede usarse un método en el que las capas de fibras de carbono y la lámina de resina termoplástica se integran mecánicamente juntas mediante troquelado con aguja o mediante troquelado con un fluido tal como aire o agua. El método de integración de las capas de fibras y la lámina de resina termoplástica juntas puede ser una combinación de estos métodos seleccionados según la forma y las propiedades físicas deseadas del material de base de material laminado de material textil multiaxial o del material compuesto reforzado con fibra de carbono.

Preforma

En una realización de la presente invención, puede darse una forma tridimensional al material de base de material laminado de material textil multiaxial usando un molde de conformación, una plantilla, o similar, de manera que la forma dada se adapta a la forma del artículo moldeado de resina reforzado con fibra de interés y puede fijarse la forma del material de base de material laminado de material textil multiaxial. En particular, cuando el molde tiene una forma tridimensional, pueden suprimirse fácilmente la alteración de las fibras y la formación de arrugas durante la sujeción del molde, la inyección de resina o la impregnación con resina mediante la fijación de la forma del material de base de material laminado de material textil multiaxial.

Material compuesto reforzado con fibra

En una realización de la presente invención, el artículo moldeado de resina reforzado con fibra puede obtenerse impregnando el material de base de material laminado de material textil multiaxial o la preforma con una resina de matriz mediante un método de moldeo por inyección.

Los ejemplos del método de moldeo por inyección usado en la presente realización incluyen RTM (moldeo por transferencia de resina), VaRTM (moldeo por transferencia de resina asistido por vacío) y RFI (infusión de película de resina).

5 Método de evaluación del peso por unidad de área

El peso por unidad de área (W [g/m^2]) del material de base de material textil multiaxial y de la lámina de resina termoplástica en la presente invención se calcula según la etapa (1) a la etapa (3) siguientes.

10 Etapa (1): se cortan diez probetas de ensayo cuadradas de $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ a partir del material de base de material textil multiaxial y de la lámina de resina termoplástica conformados en forma de lámina. En este procedimiento, se cortan las probetas a partir de al menos tres porciones, que son ambas porciones de extremo y la porción central, del material de base de material textil multiaxial y de la lámina de resina termoplástica conformados en forma de lámina, para evitar una distribución no uniforme de las posiciones para el corte.

15 Etapa (2): se mide la masa de cada probeta de ensayo cuadrada cortada (w_n [g]) y se divide entre el área de la probeta de ensayo ($0,01 \text{ m}^2$) para calcular la masa por unidad de área (W_n [g/m^2]).

20 Etapa (3): se calcula la media aritmética de la masa por unidad de área de cada probeta de ensayo para proporcionar el peso por unidad de área de la capa de resina termoplástica (W [g/m^2]).

Ejemplos

25 A continuación, se describe más concretamente la presente invención a modo de ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a las descripciones en estos ejemplos. En los ejemplos y los ejemplos comparativos, se evaluaron las propiedades físicas según los siguientes métodos.

30 Fracción volumétrica (V_f)

Se midió la masa del material de base de resina reforzado con fibra, W_0 , obtenido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos y se calentó el material de base de resina reforzado con fibra en aire a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 240 minutos para quemar el componente de resina. Se midió la masa de las fibras de refuerzo residuales, W_1 , y se calculó la fracción volumétrica de fibras de refuerzo (V_f) en el material de base de resina reforzado con fibra según la siguiente ecuación (VI).

$$V_f(\% \text{ en vol}) = (W_1/\rho_f) / \{ W_1/\rho_f + (W_0 - W_1)/\rho_1 \} \times 100 \dots \text{(VI)}$$

40 En este caso, ρ_f representa la densidad de fibras de refuerzo (g/cm^3).

Punto de fusión

45 Usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC Q20) fabricado por TA Instruments, se pesaron de 5 a 7 mg de la composición de resina obtenida en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos y se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno desde $20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La parte superior del pico endotérmico que apareció durante el calentamiento se consideró como T_m (punto de fusión).

Propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y alargamiento por tracción) del polímero

50 Usando una máquina de moldeo por inyección SE75DUZ fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd., se sometió (A) composición de resina de poliéster termoplástica a moldeo por inyección en condiciones de temperatura con una temperatura de moldeo del punto de fusión + $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura del molde de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, en condiciones de ciclo de moldeo con un total del tiempo de inyección y el tiempo de mantenimiento de presión de 10 segundos y con un tiempo de enfriamiento de 10 segundos, para obtener probetas de ensayo con forma de mancuerna ASTM tipo 1 que tenían un grosor de probeta de ensayo de $1/8$ pulgadas (aproximadamente $3,2 \text{ mm}$) para la evaluación de las propiedades físicas de tracción. Usando las probetas de ensayo para la evaluación de las propiedades físicas de tracción obtenidas, se midieron el punto máximo de resistencia a la tracción (resistencia a la tracción) y el punto máximo de alargamiento por tracción (alargamiento por tracción) según la norma ASTM D638 (2005). Se empleó el promedio de cinco valores medidos. Cuanto mayores son los valores de resistencia a la tracción y alargamiento por tracción, mejor es la tenacidad del material.

60 Resistencia a la hidrólisis a largo plazo (tasa de retención de resistencia a la tracción) del polímero

65 Usando una máquina de moldeo por inyección SE75DUZ fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd., se obtuvieron probetas de ensayo con forma de mancuerna ASTM tipo 1 que tenían un grosor de probeta de ensayo

ES 2 980 241 T3

de 1/8 pulgadas (aproximadamente 3,2 mm) para la evaluación de las propiedades físicas de tracción en las mismas condiciones de moldeo por inyección que las condiciones para la preparación de las probetas de ensayo descritas anteriormente para la evaluación de las propiedades físicas de tracción. Se colocaron las mancuernas ASTM tipo 1 obtenidas en una cámara de ensayo de tensión muy acelerada EHS-411 fabricada por ESPEC CORP. cuya temperatura y humedad se ajustaron a 121 °C × 100 % de HR, donde se llevó a cabo tratamiento con calor húmedo durante 120 horas (5 días). Se sometió el artículo moldeado después del tratamiento con calor húmedo a medición del punto máximo de resistencia a la tracción en las mismas condiciones que en el ensayo de tracción descrito anteriormente y se calculó el promedio de cinco valores medidos. A partir del punto máximo de resistencia a la tracción después del tratamiento con calor húmedo y el punto máximo de resistencia a la tracción antes del tratamiento con calor húmedo, se calculó la tasa de retención de resistencia a la tracción según la siguiente ecuación.

Tasa de retención de resistencia a la tracción (%) = (punto máximo de resistencia a la tracción después del tratamiento con calor húmedo/punto máximo de resistencia a la tracción antes del tratamiento con calor húmedo) x 100

Concentración de grupos carboxilo

Se calcularon la concentración de grupos carboxilo derivados de la resina de poliéster termoplástica, la concentración de grupos carboxilo derivados del producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) y la concentración de grupos carboxilo derivados del producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4), con respecto al total de la resina de poliéster termoplástica, el producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (a) resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1) y el producto de reacción entre la resina de poliéster termoplástica y (b) compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4), en la composición de resina de poliéster termoplástica (C) disolviendo 2 g de la composición de resina en 50 ml de una disolución mixta de o-cresol/cloroformo (2/1, vol/vol) y luego sometiendo la disolución resultante a valoración con hidróxido de potasio etanólico 0,05 mol/l usando azul de bromofenol al 1 % como indicador, seguido de calcular la concentración de grupos carboxilo en la composición y multiplicar la concentración calculada por la razón de mezclado de la resina de poliéster termoplástica.

Concentración de grupos epoxi

Se calculó la concentración de grupos epoxi en la composición de poliéster termoplástica (C) disolviendo 2 g de la composición de resina en 30 ml de una disolución mixta de o-cresol/cloroformo (2/1, vol/vol) y luego añadiendo a la misma 20 ml de ácido acético y 10 ml de disolución de bromuro de trietilamonio al 20 % en peso/ácido acético, seguido de realizar valoración potenciométrica con ácido perclórico 0,1 mol/l-ácido acético.

Resistencia al deterioro por calor (tasa de aumento de concentración de grupos carboxilo) del polímero

Usando una máquina de moldeo por inyección SE75DUZ fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd., se obtuvieron probetas de ensayo con forma de mancuerna ASTM tipo 1 que tenían un grosor de probeta de ensayo de 1/8 pulgadas (aproximadamente 3,2 mm) para la evaluación de las propiedades físicas de tracción en las mismas condiciones de moldeo por inyección que las condiciones para la preparación de las probetas de ensayo descritas anteriormente para la evaluación de las propiedades físicas de tracción. Para realizar el tratamiento de deterioro oxidativo, se dejaron reposar las mancuernas ASTM tipo 1 obtenidas durante 15 minutos sobre una lámina de aluminio colocada en un horno de aire caliente PVH-222 fabricado por ESPEC CORP. cuya temperatura se ajustó a 270 °C. Luego se retiraron las mancuernas del mismo. Se dejaron enfriar las probetas de ensayo retiradas hasta temperatura ambiente y luego se midió la concentración de grupos carboxilo en las mismas condiciones tal como se describió anteriormente.

A partir de la concentración de grupos carboxilo en el artículo moldeado después del deterioro oxidativo y la concentración de grupos carboxilo en el artículo moldeado sin tratar, se calculó la tasa de aumento de concentración de grupos carboxilo según la siguiente ecuación.

Tasa de aumento de concentración de grupos carboxilo (%) = (concentración de grupos carboxilo en el artículo moldeado después del tratamiento de deterioro oxidativo - concentración de grupos carboxilo en el artículo moldeado sin tratar)/concentración de grupos carboxilo en el artículo moldeado sin tratar x 100

En casos en los que el material presenta una tasa de aumento de concentración de grupos carboxilo no mayor del 70 %, puede decirse que el material presenta una resistencia al deterioro oxidativo excelente. En casos en los que la tasa es no mayor del 3,0 %, puede decirse que el material presenta una resistencia al deterioro oxidativo especialmente excelente.

Resistencia a la exudación del polímero

Usando una máquina de moldeo por inyección SE75DUZ fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd., se obtuvieron probetas de ensayo con forma de mancuerna ASTM tipo 1 que tenían un grosor de probeta de ensayo de 1/8 pulgadas (aproximadamente 3,2 mm) para la evaluación de exudación en las mismas condiciones de moldeo por inyección que las condiciones para la preparación de las probetas de ensayo descritas anteriormente para la evaluación de las propiedades físicas de tracción. Se colocaron las mancuernas ASTM tipo 1 obtenidas en una cámara de ensayo de tensión muy acelerada EHS-3.11 fabricada por ESPEC CORP. cuya temperatura y humedad se ajustaron a 121 °C × 100 % de HR, donde se llevó a cabo tratamiento con calor húmedo durante 120 horas (5 días). Se observó visualmente el aspecto externo del artículo moldeado después del tratamiento con calor húmedo y se evaluó la exudación según los siguientes criterios.

Buena: no se encontró exudación similar a un líquido o similar a un polvo blanco en el artículo moldeado.

Razonable: se encontró exudación similar a un líquido o similar a un polvo blanco en parte del artículo moldeado.

Deficiente: se encontró exudación similar a un líquido o similar a un polvo blanco en diversas porciones del artículo moldeado.

Material de base de material laminado de material textil multiaxial

Se preparó un material laminado de un material de base de material textil multiaxial que tenía un peso por unidad de área de 200 g/m² usando fibras de carbono, en las que las fibras largas están alineadas unidireccionalmente, en la configuración de un material laminado casi isotrópico [45°/0°/-45°/90°]_{3s} (24 capas; "3s" en el presente documento significa un modo en el que se laminan tres grupos de capas (8 capas × 3 = 24 capas), en el que cada grupo de capas está compuesto por capas laminadas en los ángulos de orientación mostrados en "[]" en este orden y capas dispuestas simétricamente a las mismas (4 capas × 2 = 8 capas); lo mismo se aplica más adelante) usando un aparato de AFP, y se insertó material textil no tejido PA6 (peso por unidad de área, 30 g/m²) entre las mismas, seguido de integrar el material laminado resultante mediante costura con hilos de costura procesados mediante hilatura a partir de una resina termoplástica (A).

Posteriormente, se colocó el material de base de material laminado de material textil multiaxial en un molde de preforma plano y luego se selló con una película de bolsa y un sellante, seguido de calentamiento en un horno a 90 °C durante 1 hora en un estado evacuado. Después de su retirada del horno, se dejó enfriar el molde de preforma hasta temperatura ambiente y luego se liberó la presión para obtener un material de base de material laminado de material textil multiaxial.

Material de base de resina de material textil multiaxial / Ensayo de flexión

Se dispuso en capas un medio de dispersión de resina (gasa de alambre de aluminio) sobre el material de base de material laminado de material textil multiaxial obtenido y se formó una cavidad mediante sellado con un molde plano y un material de bolsa usando un sellante, seguido de colocar el material en un horno a 100 °C. Después de que la temperatura del material de base de material laminado de fibra de refuerzo alcanzara los 100 °C, se redujo la presión de la cavidad sellada para su evacuación y se inyectó la resina termoendurecible (B) en la misma utilizando sólo la diferencia de presión con respecto a la presión atmosférica mientras se mantenía la temperatura de la resina a 100 °C. Después de impregnar el material con la resina termoendurecible (B), se aumentó la temperatura hasta 180 °C mientras se reducía la presión, seguido de curar la resina dejándola reposar durante 2 horas. Mediante desmoldeo, se obtuvo un material de base de resina de material textil multiaxial con un contenido de fibra de carbono Vf = 50 %. Posteriormente, se cortaron a partir del mismo cinco probetas de ensayo de flexión (15 mm (anchura) × 100 mm (longitud) × 2 mm (grosor)) y se sometieron a medición de la resistencia a la flexión y el módulo elástico de flexión (n = 5, para cada uno) usando un dispositivo de ensayo de materiales universal de 5 kN (Instron 5565) en el modo de flexión en tres puntos con una velocidad de ensayo de 5 mm/minuto y una distancia de separación de 80 mm. Se emplearon los valores calculados en cuanto a Vf del 50 %. Sus valores más altos indican que el material compuesto reforzado con fibra presenta una mayor resistencia mecánica y una mayor rigidez.

Material de base de resina de material textil multiaxial / Resistencia a la hidrólisis a largo plazo

Se colocaron las probetas de ensayo de flexión obtenidas mediante el mismo método tal como se describió anteriormente en una cámara de ensayo de tensión muy acelerada EHS-3.11 fabricada por ESPEC CORP. cuya temperatura y humedad se ajustaron a 121 °C × 100 % de HR, donde se llevó a cabo tratamiento con calor húmedo durante 120 horas (5 días). Después de eso, se llevó a cabo un ensayo de flexión en las mismas condiciones de ensayo que en el método descrito anteriormente para medir la resistencia a la flexión y el módulo elástico de flexión (n = 5, para cada uno). Se emplearon los valores calculados en cuanto a Vf del 50 %. Sus valores más altos indican que el material compuesto reforzado con fibra presenta una mejor resistencia a la hidrólisis.

ES 2 980 241 T3

Material de base de resina de material textil multiaxial / Ensayo de CAI

5 Se cortó una probeta de ensayo (100 mm (anchura) × 150 mm (longitud) × 4 mm (grosor)) a partir de un material de base de resina de material textil multiaxial (Vf del 50 %) obtenido mediante el mismo método tal como se describió anteriormente y se sometió a un ensayo de CAI (resistencia a la compresión a temperatura normal tras impacto) según las normas ASTM D7136 y ASTM D7137. En este ensayo, la energía de impacto se ajustó a 270 pulgadas·libra (≈ 30,5 J).

10 Materias primas

En los ejemplos y los ejemplos comparativos, se usaron las siguientes materias primas.

<Ejemplo de referencia 1> Resina termoplástica

15 Se usaron las siguientes resinas como resinas de poliéster termoplásticas en los ejemplos.

PBT-1: resina de poli(tereftalato de butileno) (fabricada por Toray Industries, Inc.; concentración de grupos carboxilo terminales, 30 eq/t; punto de fusión, 220 °C)

20 PET-1: resina de poli(tereftalato de etileno) (fabricada por Toray Industries, Inc.; concentración de grupos carboxilo terminales, 40 eq/t; punto de fusión, 260 °C)

CoPBT-1:

25 Se preparó un poli(tereftalato de butileno) copolimerizado (CoPBT-1; punto de fusión, 190 °C) de manera que contiene: (i) 34,5 % en mol de ácido tereftálico, 9,2 % en mol de ácido isoftálico y 6,3 % en mol de ácido adípico como componentes de ácido; y (ii) 41,8 % en mol de butanodiol y 8,2 % en mol de etilenglicol como componentes de diol.

30 CoPBT-2:

35 Se preparó un poli(tereftalato de butileno) copolimerizado (CoPBT-2; punto de fusión, 200 °C) de manera que contiene: (i) 50,0 % en mol de ácido tereftálico como componente de ácido; y (ii) 22,7 % en mol de butanodiol, 0,9 % en mol de etilenglicol, 13,3 % en mol de dietilenglicol y 13,1 % en mol de polietilenglicol como componentes de diol.

Se usaron las siguientes resinas como resinas termoplásticas en los ejemplos comparativos.

40 PP: resina de polipropileno (fabricada por Japan Polypropylene Corporation; NOVATEC SA3A; punto de fusión, 160 °C)

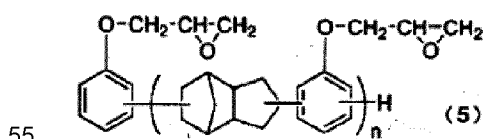
PC: resina de policarbonato (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation; Lupilon ML200; temperatura de transición vítrea, 150 °C)

45 PS: resina de poliestireno (fabricada por PS Japan Corporation; GPPS679; temperatura de transición vítrea, 70 °C)

<Ejemplo de referencia 2> (a) Resina epoxídica novolaca representada por la fórmula general (1)

50 (a-1) Resina epoxídica novolaca (fabricada por Nippon Kayaku Co., Ltd.; nombre de producto, XD-1000; equivalente epoxídico, 253 g/eq)

Fórmula química 5

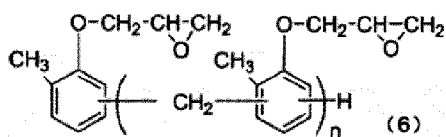


En la fórmula general, n representa un valor de 1 a 3.

<Ejemplo de referencia 3> (a') Resina epoxídica novolaca distinta de la fórmula general (1)

60 (a'-1) Resina epoxídica novolaca (fabricada por Nippon Kayaku Co., Ltd.; nombre de producto, EOCN-102S; equivalente epoxídico, 211 g/eq)

Fórmula química 6



5

En la fórmula general, n representa un valor de 3 a 5.

<Ejemplo de referencia 4> (b) Compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4)

10 (b-1) Fosfito de disodio (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

<Ejemplo de referencia 5> (b') Compuesto de fósforo distinto del compuesto de fósforo reductor representado por la fórmula general (4)

15 (b'-1) Ácido 2-carboxietil(fenil)fosfínico (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

<Ejemplo de referencia 6> Hilos de fibra usados para el material de base de material textil multiaxial

20 CF-1: hilo de fibra de carbono (fabricado por Toray Industries, Inc.; "TORAYCA" (marca registrada) T800SC; finura, 10.300 dtex; número de filamentos, 24.000)

<Ejemplo de referencia 7> Resina termoplástica usada para la lámina de resina termoplástica

25 PA6: resina de nailon (fabricada por Toray Industries, Inc.; "AMILAN" (marca registrada) CM1007; punto de fusión, 225 °C)

<Ejemplo de referencia 8> Resina termoendurecible (B)

30 A 100 partes en peso del siguiente líquido principal, se le añadieron 39 partes en peso del siguiente líquido de curado y se agitó uniformemente la mezcla resultante a 80 °C para obtener una composición de resina epoxídica. El parámetro de solubilidad fue de 11,0; la viscosidad según un viscosímetro de tipo E a 80 °C fue de 55 mPa·s; la viscosidad a la hora 1 fue de 180 mPa·s; la temperatura de transición vítrea después del curado a 180 °C durante 2 horas fue de 197 °C; y el módulo elástico de flexión fue de 3,3 GPa. La resina termoendurecible tenía una temperatura de impregnación con resina de 180 °C.

35

Líquido principal: como componente epoxídico, se pesaron 40 partes en peso de un componente epoxídico de tipo tetraglicidildiaminodifenilmetano ("ARALDITE" (marca registrada) MY-721; equivalente epoxídico, 112; fabricado por HUNTSMAN JAPAN), 35 partes en peso de una resina epoxídica de tipo bisfenol A líquida ("EPON" (marca registrada) 825; equivalente epoxídico, de 170 a 180; fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation), 40 15 partes en peso de diglicidilaminilina (GAN, fabricada por Nippon Kayaku Co., Ltd.) y 10 partes en peso de una resina epoxídica de tipo triglicidilaminofenol ("JER" (marca registrada) 630; equivalente epoxídico, 98; fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) y se agitaron a 70 °C durante 1 hora para obtener una disolución uniforme.

45 Líquido de curado: se pesaron 70 partes en peso de una poliamina aromática modificada ("JERCURE" (marca registrada) W, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation), 20 partes en peso de 3,3'-diaminodifenilsulfona (fabricada por MITSUI FINE CHEMICALS, Inc.) y 10 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilsulfona ("SEIKACURE" S, fabricada por Seika Corporation) y se agitaron uniformemente a 100 °C durante 1 hora, seguido de dejar enfriar la mezcla resultante hasta 70 °C. Como acelerador de curado, se pesaron 2 partes en peso de t-butilcatecol (DIC-TBC, fabricado por DIC Corporation) y luego se disolvieron uniformemente mediante agitación 50 a 70 °C durante 30 minutos.

(Ejemplos 1 a 9 y ejemplos comparativos 1 a 4: Método de producción para gránulos de resina termoplástica (A))

55 Se mezclaron en seco las materias primas mostradas en la tabla 1, distintas de los hilos de fibra de carbono, en las razones mostradas en la tabla 1 y se amasaron en estado fundido en una extrusora biaxial TEX 30α equipada con un adaptador curvo de vacío, fabricado por The Japan Steel Works, LTD. (diámetro de husillo, 30 mm; LID = 45; cinco secciones de amasado; husillo completamente engranados que giran en la misma dirección), con una velocidad de rotación del husillo de 300 rpm y una tasa de descarga de 20 kg/h mientras que se ajustó la temperatura del cilindro de manera que la temperatura de la resina en el orificio de la hilera fuera el punto de fusión de la composición de resina + 20 °C. Se granuló el producto amasado en estado fundido usando un 60 cortador de hebras y luego se sometió a las evaluaciones.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo com- parativo 1	Ejemplo com- parativo 2	Ejemplo com- parativo 3	Ejemplo com- parativo 4
Resina termoplástica (A)	PBT-1 100	PET-1 100	CoPBT-1 100	CoPBT-2 100	PET-1 100	PET-1 100	PET-1 100	PET-1 100	-	PP 100	PC 100	PS 100
Resina epoxidica novolaca (a)	a-1 2,0	a-1 2,0	-	-	a-1 2,0	-	a-1 2,0	-	-	-	-	-
Resina epoxidica novolaca (a) Cantidad de componente (a) ¹⁾	phir ²⁾	phir ²⁾	-	-	phir ²⁾	-	phir ²⁾	-	-	-	-	-
Compuesto de fósforo reductor (b)	b-1 0,1	b-1 0,1	-	-	-	b-1 0,1	-	b-1 0,1	-	-	-	-
Compuesto de fósforo reductor (b) Cantidad de componente (b) ¹⁾	phir ²⁾	phir ²⁾	-	-	-	phir ²⁾	-	phir ²⁾	-	-	-	-
Lámina de resina termoplástica	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30	PA6 30
Hilos de fibra	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)	CF-1 (T1800SC)
Material de base de resina de material textil multiaxial	223	260	190	200	260	260	260	260	-	160	150	70
Temperatura de impregnación de resina termoplástica (A)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Temperatura de impregnación de resina termoplástica (B)	60	54	49	48	53	54	52	53	-	36	60	40
Resistencia a la tracción	% 5,0	% 4,8	% 5,5	% 5,7	% 4,9	% 3,8	% 4,1	% 3,9	-	% 20,0	% 100,0	% 2,0
Alargamiento por tracción	% 72	% 67	% 20	% 19	% 45	% 17	% 13	% 40	-	% 90	% 35	% 90
Resistencia a la hidrólisis a largo plazo ³⁾	egt ⁴⁾ 10	egt ⁴⁾ 13	egt ⁴⁾ 15	egt ⁴⁾ 17	egt ⁴⁾ 12	egt ⁴⁾ 18	egt ⁴⁾ 15	egt ⁴⁾ 12	-	egt ⁴⁾ -	egt ⁴⁾ -	egt ⁴⁾ -
Concentración de grupos carboxilo	% 39	% 52	% 125	% 125	% 127	% 80	% 180	% 45	-	% -	% -	% -
Resistencia al deterioro por calor ⁴⁾	egt ⁴⁾ 50	egt ⁴⁾ 55	egt ⁴⁾ 45	egt ⁴⁾ 48	egt ⁴⁾ 52	egt ⁴⁾ 12	egt ⁴⁾ 13	egt ⁴⁾ 49	-	egt ⁴⁾ -	egt ⁴⁾ -	egt ⁴⁾ -
Concentración de grupos epoxi	buena	buena	buena	buena	buena	razonable	buena	buena	-	-	-	-
Resistencia a la exudación (tratamiento con calor húmedo)	buena	buena	buena	buena	buena	razonable	buena	buena	-	-	-	-
Módulo elástico de flexión (TA ⁵⁾)	GPa 45	GPa 42	GPa 42	GPa 44	GPa 43	GPa 43	GPa 43	GPa 42	GPa 40	GPa 40	GPa 44	GPa 40
Resistencia a la flexión (TA ⁵⁾)	% 4	% 4	% 5	% 6	% 4	% 4	% 4	% 4	% 4	% 6	% 5	% 5
Módulo elástico de flexión (tratamiento PCT)	GPa 43	GPa 39	GPa 35	GPa 33	GPa 35	GPa 34	GPa 33	GPa 34	GPa 39	GPa 40	GPa 40	GPa 38
Resistencia a la flexión (tratamiento PCT)	% 4	% 4	% 5	% 5	% 4	% 4	% 4	% 4	% 5	% 6	% 6	% 5
Resistencia a la flexión (TA ⁵⁾)	MPa 550	MPa 520	MPa 500	MPa 490	MPa 520	MPa 520	MPa 525	MPa 520	MPa 350	MPa 450	MPa 450	MPa 440
Resistencia a la flexión (tratamiento PCT)	% 5	% 4	% 4	% 4	% 4	% 4	% 4	% 4	% 5	% 5	% 5	% 5
Resistencia a la flexión (tratamiento PCT)	MPa 505	MPa 490	MPa 430	MPa 420	MPa 470	MPa 450	MPa 452	MPa 495	MPa 340	MPa 420	MPa 350	MPa 425
Resistencia a la flexión (tratamiento PCT)	% 4	% 4	% 4	% 4	% 4	% 4	% 4	% 4	% 5	% 7	% 6	% 6
Resistencia a la flexión (tratamiento PCT)	MPa ⁵⁾ 200	MPa ⁵⁾ 190	MPa ⁵⁾ 200	MPa ⁵⁾ 150	MPa ⁵⁾ 189	MPa ⁵⁾ 188	MPa ⁵⁾ 190	MPa ⁵⁾ 190	MPa ⁵⁾ 110	MPa ⁵⁾ 115	MPa ⁵⁾ 121	MPa ⁵⁾ 112
Resistencia a la flexión (tratamiento PCT)	% 5	% 6	% 6	% 7	% 6	% 5	% 5	% 5	% 12	% 10	% 5	% 11

*1 Cantidad mezclada con respecto a un total de 100 partes en peso de componente de poliéster, *2 Vf: volumen de fibras de refuerzo en material de base de resina de material laminado de material textil multiaxial, *3 Resistencia a la hidrólisis a largo plazo, tasa de retención de resistencia mecánica, *4 Resistencia al deterioro por calor, tasa de aumento de concentración de grupos carboxilo, *5 CAI: resistencia a la compresión a temperatura normal tras impacto, *6 TA: temperatura ambiente, *7 PHR: partes en peso

Basándose en la comparación entre los ejemplos y los ejemplos comparativos, puede observarse que el material de base de resina de material laminado de material textil multiaxial que comprende: los hilos de costura compuestos por la resina termoplástica (A); y la resina termoendurecible (B); en la presente invención puede presentar propiedades de impregnación, alta durabilidad (resistencia a la hidrólisis y resistencia al deterioro por calor) y propiedades dinámicas del material compuesto (propiedades mecánicas, CAI) de manera bien equilibrada.

Aplicabilidad industrial

Aprovechando las excelentes propiedades, el material textil multiaxial de la presente invención, y los materiales compuestos que lo usan, pueden usarse para aplicaciones tales como piezas de aeronaves, piezas de automóviles, piezas eléctricas o electrónicas, componentes de edificios, contenedores, necesidades diarias, bienes diarios diversos y artículos sanitarios. El material de base de resina reforzado con fibra y los artículos moldeados del mismo en las realizaciones de la presente invención pueden usarse de manera especialmente preferible para piezas periféricas para motores de aeronaves, piezas exteriores para piezas de aeronaves, piezas de carrocería de automóviles, chasis de vehículos, piezas periféricas para motores de automóviles, piezas de debajo del capó de automóviles, piezas de engranajes de automóviles, piezas interiores de automóviles, piezas exteriores de automóviles, piezas de sistemas de admisión/escape, piezas de sistemas refrigerantes de motores, piezas de equipos eléctricos de automóviles y piezas eléctricas o electrónicas, que requieren especialmente propiedades de impregnación, resistencia a la hidrólisis y resistencia al deterioro por calor excelentes. Más específicamente, las resinas reforzadas con fibra y los artículos moldeados de las mismas en las realizaciones de la presente invención pueden usarse preferiblemente para, por ejemplo, piezas periféricas para motores de aeronaves tales como palas de ventilador; piezas relacionadas con aeronaves tales como receptáculos de tren de aterrizaje, aletas, deflectores, bordes, escaleras, elevadores, carenados y nervaduras; piezas de carrocería de automóviles tales como láminas, cuerpos frontales, partes inferiores de carrocería, pilares, elementos, bastidores, vigas, soportes, rieles y bisagras; piezas periféricas para motores de automóviles tales como cubiertas de motor, tuberías de admisión de aire, cubiertas de correa de distribución, colectores de admisión, tapas de llenado, cuerpos de mariposa y ventiladores de refrigeración; piezas de debajo del capó de automóviles tales como ventiladores de refrigeración, techos y bases de tanques de radiador, cubiertas de culata de cilindros, depósitos de aceite, tuberías de freno, tubos para tuberías de combustible y piezas de sistema de gas residual; piezas de engranajes de automóviles tales como engranajes, accionadores, retenes de cojinete, rodamientos de cojinete, guías de cadena y tensores de cadena; piezas interiores de automóviles tales como soportes de palanca de cambio, soportes de bloqueo de dirección, cilindros de llave, tiradores interiores de puerta, carenados de tiradores de puerta, soportes de espejo interior, conmutadores de acondicionador de aire, paneles de instrumentos, cajas de consola, guanteras, volantes y embellecedores; piezas exteriores de automóviles tales como guardabarros delanteros, guardabarros traseros, tapas de combustible, paneles de puerta, cubiertas de culata de cilindro, soportes de espejo de puerta, paneles de maletero, accesorios con licencia, barandillas de techo, soportes de montaje de motor, accesorios traseros, deflectores traseros, tapas de maletero, molduras basculantes, molduras, carcasas de lámparas, rejillas delanteras, guardabarros y parachoques laterales; piezas de sistemas de admisión/escape tales como colectores de admisión de aire, entradas de refrigerador del aire de sobrealimentación, turbocompresores, cubiertas de tubo de escape, casquillos interiores, retenes de cojinete, monturas de motor, cubiertas de culata de motor, resonadores y cuerpos de mariposa; piezas de sistemas refrigerantes de motores tales como cubiertas de cadena, carcasas de termostato, tubos de salida, tanques de radiador, alternadores y tubos de suministro; piezas de equipos eléctricos de automóviles tales como conectores, conectores de mazos de cables, piezas de motor, zócalos de lámparas, conmutadores de sensores en automóviles y conmutadores de combinación; y piezas eléctricas o electrónicas tales como piezas eléctricas incluyendo generadores, motores eléctricos, transformadores, transformadores de corriente, reguladores de tensión, rectificadores, resistencias, inversores, relés, contactos de potencia, conmutadores de encendido/apagado, disyuntores, conmutadores, conmutadores de cuchilla, varillas de otro polo, carcasas de motor, carcasas de televisión, carcasas y piezas internas para ordenadores portátiles, carcasas y piezas internas para pantallas de CRT, carcasas y piezas internas para impresoras, carcasas y piezas internas para terminales móviles, por ejemplo, teléfonos móviles, ordenadores móviles y móviles de tipo portátil, carcasas para IC y LED, placas base de condensador, soportes de fusibles, engranajes, carcasas y armarios, y piezas electrónicas incluyendo conectores, conectores para SMT, conectores de tarjeta, clavijas, bobinas, bobinas enrolladas, sensores, lámparas LED, zócalos, resistencias, relés, carcasas de relés, reflectores, conmutadores compactos, piezas de fuente de alimentación, bobinas enrolladas, condensadores, carcasas de condensadores variables, chasis de captador óptico, radiadores, placas terminales, transformadores, enchufes, placas de circuito impreso, sintonizadores, altavoces, micrófonos, auriculares, motores compactos, bases de cabezal magnético, módulos de alimentación, módulos de alimentación de Si y módulos de alimentación de SiC, semiconductores, cristales líquidos, soportes de FDD, chasis de FDD, portaescobillas de motor, elementos de transformadores, antenas parabólicas y piezas relacionadas con ordenadores.

REIVINDICACIONES

1. Material de base de resina de material textil multiaxial que comprende un material laminado de material textil multiaxial impregnado con una resina termoendurecible (B),

comprendiendo el material laminado de material de base de material textil multiaxial láminas de haces de fibras dispuestas en capas en diferentes ángulos,

comprendiendo las láminas de haces de fibras haces de fibras alineados unidireccionalmente cosidos con hilos de costura compuestos por una resina termoplástica (A),

penetrándose el material laminado de material de base de material textil multiaxial en la dirección de grosor por otros cuerpos de los hilos de costura, y cosiéndose con los otros cuerpos de los hilos de costura de manera que los hilos se alternan a intervalos predeterminados a lo largo de la dirección longitudinal,

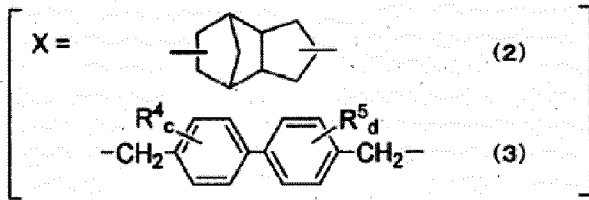
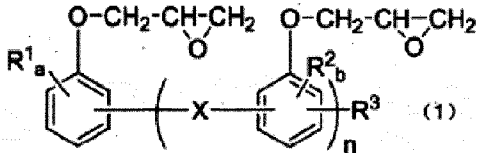
teniendo la resina termoplástica (A) un punto de reblandecimiento, siendo el punto de reblandecimiento mayor que la temperatura de impregnación con resina de la resina termoendurecible (B),

caracterizado porque

la resina termoplástica (A) está compuesta por una composición de resina de poliéster termoplástica (C) que tiene una concentración de grupos carboxilo de 0 a 20 eq/t.

2. Material de base de resina de material textil multiaxial según la reivindicación 1, en el que la composición de resina de poliéster termoplástica (C) es una composición de resina que comprende: (a) de 0,05 a 5 partes en peso de una resina epoxídica novolaca representada por la siguiente fórmula general (1); y (b) de 0,01 a 1 parte en peso de un compuesto de fósforo reductor representado por la siguiente fórmula general (4); con respecto a 100 partes en peso de resina de poliéster termoplástica.

Fórmula química 1



(en las que

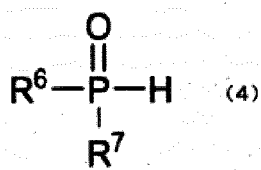
en la fórmula general (1), X representa un grupo divalente representado por la fórmula general (2) o (3);

en las fórmulas generales (1) y (3), R¹, R², R⁴ y R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno independientemente alquilo C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₀; y R³ representa un átomo de hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₀;

en la fórmula general (1), n representa un valor que es mayor de 0 y no mayor de 10; y

en las fórmulas generales (1) y (3), a, c y d representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4, y b representa un número entero de 0 a 3.)

Fórmula química 2



(en la que

- 5 en la fórmula general (4), R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno (con la condición de que R⁶ y R⁷ no sean simultáneamente hidrógeno), OM (en el que O es un átomo de oxígeno cargado negativamente y M es un contraión cargado positivamente), alquilo C₁-C₂₀, alquileno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquiloilo C₁-C₂₀, polioialquileno compuesto por alquileno C₂-C₄ y ariloilo C₆-C₂₀;
- 10 el alquilo, alquileno, arilo, alquiloilo, polioialquileno y/o ariloilo está(n) opcionalmente sustituido(s) de manera arbitraria y selectiva, y el/los sustituyente(s) para la sustitución arbitraria y selectiva se selecciona(n) independientemente del grupo que consiste en un grupo OH, un halógeno, un grupo COOH, un grupo COOR⁸ (en el que R⁸ es alquilo C₁-C₄) y un grupo NH₂;
- 15 el número de sustituciones, cuando el alquilo, alquileno, arilo, alquiloilo, polioialquileno y/o ariloilo está(n) sustituido(s) de manera arbitraria y selectiva, es de 1 ó 2; y

R⁶ y R⁷ están opcionalmente unidos juntos mediante reticulación.)

- 20 3. Material de base de resina de material textil multiaxial según la reivindicación 1 ó 2, en el que la composición de resina de poliéster termoplástica (C) es una composición de resina de poli(tereftalato de etileno).

4. Material de base de resina de material textil multiaxial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material de base de material textil multiaxial tiene un peso por unidad de área de 10 a 2000 g/m².

- 25 5. Material de base de resina de material textil multiaxial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material de base de material textil multiaxial está integrado con una(s) capa(s) de resina termoplástica porosa(s) mediante costura con los otros cuerpos de los hilos de costura.

- 30 6. Material de base de resina de material textil multiaxial según la reivindicación 5, en el que la(s) capa(s) de resina termoplástica porosa(s) tiene(n) un peso por unidad de área de 5 a 50 g/m².

7. Material de base de resina de material textil multiaxial según la reivindicación 5 ó 6, en el que la(s) capa(s) de resina termoplástica porosa(s) es/son un(os) material(es) textil(es) no tejido(s) de fibras de resina termoplástica.

- 35 8. Material de base de resina de material textil multiaxial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los haces de fibras están compuestos por fibras de carbono o fibras de vidrio.

- 40 9. Método de producción de un material de base de resina de material textil multiaxial, comprendiendo el método las etapas de:

impregnar, con una resina termoendurecible (B), un material laminado de material de base de material textil multiaxial que comprende láminas de haces de fibras dispuestas en capas en diferentes ángulos, comprendiendo las láminas de haces de fibras haces de fibras alineados unidireccionalmente cosidos con hilos de costura compuestos por una resina termoplástica (A), penetrándose el material laminado de material de base de material textil multiaxial en la dirección de grosor por otros cuerpos de los hilos de costura y cosiéndose con los otros cuerpos de los hilos de costura de manera que los hilos se alternan a intervalos predeterminados a lo largo de la dirección longitudinal; y

- 50 curar la resina termoendurecible (B);

en el que

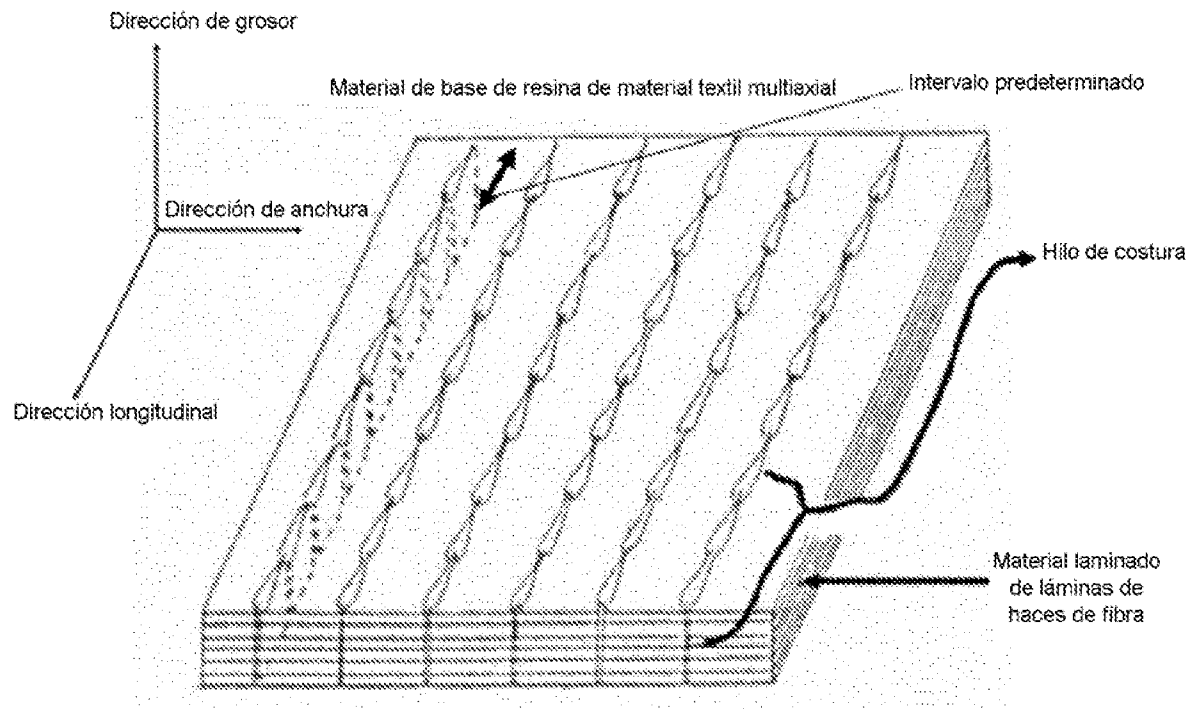
- 55 la resina termoplástica (A) tiene un punto de reblandecimiento, siendo el punto de reblandecimiento mayor que la temperatura de impregnación con resina de la resina termoendurecible (B);

caracterizado porque

- 60 la resina termoplástica (A) está compuesta por una composición de resina de poliéster termoplástica (C) que tiene una concentración de grupos carboxilo de 0 a 20 eq/t; y

5 en un procedimiento de descomposición espinodal temprano debido al curado de la resina termoendurecible (B), en el que el procedimiento de descomposición espinodal temprano se determina tal como se describe en la descripción, a un procedimiento de formación de una estructura de ambas fases continuas que tiene un periodo estructural de componente (A) o componente (B) de 0,001 a 0,1 μm le sigue un procedimiento de formación de una estructura de ambas fases continuas que tiene un periodo estructural de 0,01 a 1 μm o de formación de una estructura en dispersión que tiene una distancia entre partículas de 0,01 a 1 μm .

[Fig. 1]



[Fig. 2]

