

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 666**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/04** (2006.01)

**B32B 5/28** (2006.01)

**D01F 6/62** (2006.01)

**D03D 1/00** (2006.01)

**D06M 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2009 E 09815875 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2335920**

54 Título: **Artículo laminado resistente al impacto, proceso para producir el mismo, y material resistente al impacto**

30 Prioridad:

**29.09.2008 JP 2008249713**

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

**08.04.2014**

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)  
1621, Sakazu Kurashiki-shi  
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**INADA, SHINYA;  
HITOMI, YOSHINORI y  
KATAYAMA, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 453 666 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

Artículo laminado resistente al impacto, proceso para producir el mismo, y material resistente al impacto

Referencia cruzada con las solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud está basada en y reivindica la prioridad de la solicitud japonesa No. 2008-249713, presentada el 29 de septiembre de 2008.

Campo de la invención

10 La presente invención se relaciona con un artículo laminado excelente en resistencia al impacto y, más particularmente, con el artículo laminado capaz de exhibir una capacidad de absorción de impacto y suprimir la dispersión del material particularmente cuando se somete a un impacto severo. La presente invención también se relaciona con un proceso para producir tal artículo laminado y, aún, con un material resistente al impacto que utiliza tal artículo laminado.

Técnica antecedente

15 Un objeto que se mueve a alta velocidad tal como, por ejemplo, un vehículo automotor, un vehículo sobre rieles, o una nave aérea, en el momento del impacto, ejerce una energía cinética que se origina a partir de la velocidad del movimiento del mismo, acompañado por una fuerza inmensa con la cual el objeto es destruido. Con la destrucción del objeto, el objeto es roto en piezas de residuos, los cuales luego son dispersados para dar como resultado daños enormes a objetos y/o personas presentes en la cercanía del sitio de colisión. Por esta razón, reducir la dispersión de las piezas de residuo del objeto así destruido por la colisión se considera como una preocupación importante para propósitos de seguridad.

20 Con el fin de atenuar el problema anterior, el Documento de Patente 1 listado más adelante divulga una composición altamente funcional efectiva para absorber un impacto, provocado por destrucción estructural, para minimizar la dispersión de un material. Específicamente, este Documento de Patente 1 describe que cuando una composición blanda, preparada a partir de un textil tejido de fibras de aramida y un polímero ionomérico, se lamina con una composición dura, preparada a partir de un textil de tejido plano de fibras de carbono y un polímero epoxi, sin que los dos estén unidos entre sí, el resultado de la prueba de resistencia al impacto ha revelado que aunque la parte de la composición dura fue perforada, la parte de la composición blanda no fue rota y por lo tanto no se dispersó.

30 Sin embargo, se ha encontrado que la composición altamente funcional referida anteriormente tiene todavía una resistencia al impacto insuficiente. Adicionalmente, puesto que la composición dura y la composición blanda son laminadas juntas de una forma no unida o de una forma ligeramente unida para incrementar de esta manera la resistencia al impacto, la composición altamente funcional carece de una utilidad práctica.

35 La WO 91/01879 A1 se relaciona con un laminado de composición termoplástica autorreforzado que comprende un polímero de matriz termoplástica y una pluralidad de fibras largas de un polímero de cristal líquido (LCP) las cuales se forman *in situ* en el polímero de matriz. Esta composición es formada conformando una lámina preimpregnada como pluralidad de láminas individuales o capas cada una de las cuales comprende fibras largas esencialmente orientadas de manera unidireccional de dicho LCP en una matriz polimérica termoplástica. Se forma una disposición cortando cada lámina individual o capa en piezas de tal manera que la dirección de la orientación de la fibra en cada pieza es bien sea paralela a un par de ejes o en ángulos de 45 grados a todos los bordes. La disposición es conformada bajo calor y presión para formar la composición.

40 La US 5283114A se relaciona con composiciones de polímeros autorreforzadas de aproximadamente 98 - 2% en peso de una mezcla de poliestireno y poli (óxido de fenileno) y aproximadamente 2% - 98% en peso de un polímero completamente aromático procesable por fusión el cual exhibe propiedades anisotrópicas en la fase de fusión. Este polímero completamente aromático es un polímero de cristal líquido, o LCP. La composición contiene predominantemente fibras orientadas de manera unidireccional primariamente en el rango de aproximadamente 1 a 45 10 micrómetros de diámetro formadas *in situ*, a partir del poliéster completamente aromático distribuido en una matriz polimérica de la mezcla.

50 La JP 1 031 835 A se relaciona con un artículo moldeado en polímero reforzado por fibra producido por reforzamiento (A) de un artículo moldeado en polímero con (B) una fibra orgánica que tiene un modulus ténsil de  $\geq 4t/mm^2$  para reforzar la capa externa del artículo y (C) una fibra inorgánica que tiene un modulus ténsil de  $\geq 6t/mm^2$  para reforzar la capa interna del artículo. Preferiblemente, el componente B es una fibra de poliéster completamente aromática, especialmente una fibra que exhibe naturaleza de cristal líquido en estado de fusión, el componente C es fibra de vidrio y el componente A es un polímero termofijable.

La JP 2007 161907 A se relaciona con una resina termofijable reforzada por fibra que contiene fibras de poliacrilato que comprenden un polímero cristalino líquido termotrópico y que tienen una resistencia a la tensión de  $\geq 15$  cN/dtex y un modulus elástico inicial ténsil de  $\geq 400$  cN/dtex en una cantidad de 0.1 a 50 partes por masa por 100 partes por masa de la resina termoplástica.

- 5 La JP 61 279518 A se relaciona con una unidad de producción continua de una lámina de resina reforzada utilizando un laminado (B) que comprende un material de refuerzo (a) y una resina termoplástica (b) en donde un soporte de fibra de vidrio conforma el material de refuerzo (a) y un polipropileno forma la resina termoplástica (b).

Documento de patente

- 10 [Documento de Patente 1] Publicación de Patente JP abierta No. 2007-283758 (reivindicaciones, párrafo [0024] a [0036]).

Divulgación de la invención

En vista de lo anterior, la presente invención tiene como objeto proveer un artículo laminado resistente al impacto que tiene una resistencia alta al impacto y es excelente en la supresión de la dispersión de piezas de residuos por destrucción.

- 15 Otro objeto de la presente invención es proveer el artículo laminado resistente al impacto, el cual no solamente es excelente en integridad sino que también es capaz de ser reducido en peso.

Un objeto adicional de la presente invención es proveer un proceso para producir eficientemente el artículo laminado resistente al impacto de la clase referida anteriormente.

- 20 Como resultado de estudios intensos llevados a cabo por los inventores de la presente invención sobre un artículo resistente al impacto, se ha encontrado finalmente que si una capa de un material compuesto blando específico, el cual comprende un textil hecho de una fibra de polímero de cristal líquido termotrópico (LCP) como fibra de refuerzo blanda y un polímero aplicado a la misma, se unifica con una capa de un material compuesto duro específico, el cual comprende un polímero termofijable y una fibra de refuerzo dura, para preparar un artículo laminado, el artículo laminado tiene una resistencia al impacto mejorada, y que tal artículo laminado exhibe una alta resistencia al impacto con unidad superior entre el material compuesto blando y el material compuesto duro. Estos hallazgos llevan ahora a la presente invención.

- 25 Esto es, la presente invención provee un artículo laminado que comprende una capa de un material compuesto duro, comprendiendo el material compuesto duro al menos una fibra de refuerzo dura y un polímero termofijable utilizado como matriz del material compuesto duro. Una capa de un material compuesto blando, comprendiendo el material compuesto blando al menos una fibra de refuerzo blanda y un polímero termoplástico utilizado como matriz del material compuesto blando, siendo laminada la capa compuesta blanda a la capa compuesta dura de tal manera que se unifiquen una con otra; en donde la fibra de refuerzo blanda comprende al menos fibra LCP termotrópica; y el material compuesto blando comprende un textil hecho de una fibra de refuerzo blanda. Tal artículo laminado alcanza una resistencia superior al impacto.

- 30 En el artículo laminado, la fibra LCP termotrópica puede ser provista como una hebra multifilamento, por ejemplo, una hebra multifilamento que tiene una finura de fibra individual de aproximadamente 1 a 15 dtex y una finura total de aproximadamente 100 a 3,000 dtex. El textil hecho a partir de la fibra de refuerzo blanda puede ser un textil seleccionado del grupo consistente de un textil unidireccional de una fibra LCP termotrópica, un textil bidireccional del mismo, un textil triaxial del mismo, y un textil multiaxial del mismo. Una lámina del textil hecha a partir de la fibra de refuerzo blanda puede tener un peso de base de aproximadamente 40 a 300 g/m<sup>2</sup>, y un espesor de aproximadamente 0.05 a 2 mm.

La presente invención también incluye un material resistente al impacto preparado con el artículo laminado descrito anteriormente.

- 45 La presente invención también incluye un proceso para producir un artículo laminado resistente al impacto, que comprende las etapas de:

preparar un textil, una parte del cual se forma a partir de una fibra de refuerzo blanda que comprende al menos una fibra de LCP termotrópica;

formar un material compuesto blando que comprende el textil hecho a partir de la fibra de refuerzo blanda y un polímero termoplástico impregnando o sumergiendo el textil con el polímero o laminando el textil con el polímero; y

- 50 unir o laminar el material compuesto blando con un material compuesto duro que comprende al menos un polímero termofijable y una fibra de refuerzo dura para obtener el artículo laminado.

En el proceso, el polímero que se va a combinar con la fibra de refuerzo blanda puede comprender un polímero termoplástico formado en lámina o en estructura textil. Adicionalmente, la etapa de formar el material compuesto blando puede comprender las etapas de:

5 superponer un textil hecho de la fibra de refuerzo blanda alternando con una lámina o textil del polímero termoplástico para dar un ensamblaje de superposición que comprende uno o más textiles de la fibra de refuerzo blanda y una o más láminas o textiles del polímero termoplástico, en el cual una capa exterior del ensamblaje superpuesto es láminas o textiles de polímero termoplástico; y

tratar el ensamblaje superpuesto calentando bajo una presión.

10 Debe anotarse que el término "filamento" significa una fibra continua y se distingue del término "cortado" que es una fibra corta que tiene una longitud finita.

Efecto de la invención

15 De acuerdo con una realización, la presente invención hace posible proveer un artículo laminado mejorado en resistencia al impacto y capaz de suprimir una dispersión de material potenciando una resistencia a la dispersión de un objeto que comprende el artículo laminado incluso cuando es sometido a un impacto severo. La resistencia mejorada al impacto del artículo laminado se logra (i) formando un material compuesto blando que comprende un polímero y un textil hecho a partir de una fibra de refuerzo blanda que comprende una fibra LCP termotrópica y (ii) laminando el material compuesto blando con un material compuesto duro.

20 Adicionalmente, puesto que el artículo laminado de las realizaciones de la presente invención alcanzan no solamente una resistencia superior al impacto sino también una excelente unidad entre el material compuesto duro y el material compuesto blando, el artículo laminado por si mismo tiene una durabilidad mejorada.

Descripción detallada de la invención

25 Una realización de la presente invención se relaciona con un artículo laminado resistente al impacto que comprende una o más capas de un material compuesto duro (esto es, un material compuesto que contiene fibras de refuerzo duras) y una o más capas de un material compuesto blando (esto es, un material compuesto que contiene fibras de refuerzo blandas) que se laminan a la capa compuesta dura de tal forma que se unifiquen una con otra.

[Material compuesto duro]

30 El material compuesto duro comprende al menos una fibra de refuerzo dura y un polímero termofijable utilizado como matriz del material compuesto duro, y puede comprender, si se desea, agentes de curado, aceleradores de curado y catalizadores para el curado para el polímero termofijable. Adicionalmente, el material compuesto duro puede comprender, si se desea, compatibilizadores; agentes de relleno; colorantes tales como tinturas y pigmentos; antioxidantes; agentes absorbentes de ultravioleta; estabilizadores a la luz; y otros diversos aditivos.

(Polímero termofijable)

35 Ejemplos de polímeros termofijables incluyen polímeros de epoxi (por ejemplo, polímeros tipo bisfenol A, tipo novolak, tipo bromado y epoxi tipo alicíclico), polímeros en serie de vinil éster (por ejemplo polímeros tipo bisfenol A, tipo novolak y vinil éster tipo bromados), polímeros de poliéster insaturado, polímeros metacrílicos entrecruzables, polímeros fenólicos (polímeros tipo novolak y fenólicos tipo resol), polímeros de urea, polímeros de melamina, polímeros de dialil ftalato, polímeros de furano, polímeros de serie de silicona, y similares. Estos polímeros pueden ser utilizados individualmente o en combinación. Entre estos polímeros termofijables, los polímeros termofijables preferibles incluyen polímeros epoxi, polímeros de vinil éster y polímeros de poliéster insaturado.

40 (Fibra de reforzamiento dura)

45 Ejemplos de fibras de reforzamiento duras incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio y similares. Preferiblemente, las fibras de reforzamiento dura incluyen fibras de carbono con el fin de proveer alta resistencia. Las fibras de reforzamiento duras pueden comprender, si se desea, fibras sintéticas, fibras semisintéticas, y otras en combinación con la fibra de refuerzo dura como se menciona en el ítem de la fibra de reforzamiento blanda descrita aquí más adelante.

50 La fibra de reforzamiento dura puede ser de cualquier fibra continua o fibras cortas dependiendo de los tipos de proceso de moldeado para producir un producto polimérico termofijable. La fibra de reforzamiento dura puede ser dispersada, por ejemplo, como hebras cortadas, en un polímero termofijable mezclando directamente las fibras de reforzamiento duras con el polímero termofijable. La fibra de reforzamiento dura puede ser utilizada para preparar un material similar a un textil tal como un textil tejido, un textil de punto, un textil no tejido, o un textil de puntada (por ejemplo, un textil no corrugado). Por lo tanto, el material similar a un textil es impregnado o sumergido con un

polímero termofijable en un estado líquido. Debe anotarse que el material de compuesto duro puede ser formado a partir de uno o más textiles hechos de fibras reforzadoras duras. Cuando se utiliza una pluralidad de textiles de fibra reforzadora dura en el material compuesto duro, la forma del textil puede ser idéntica o puede ser diferente de cada uno.

- 5 Desde el punto de vista de mejorar la resistencia o el modulus, el material de compuesto duro comprende preferiblemente un textil tejido o de punto hecho a partir de fibra reforzadora dura y un polímero termofijable aplicado a la misma. En general, cuando el textil de tejido o de punto se conforma a partir de fibras reforzadoras duras, la fibra reforzadora dura puede ser cualquiera de las hebras de filamento (por ejemplo, hebras monofilamento, hebras multifilamento) y hebras retorcidas. Entre ellos, preferiblemente se incluyen hebras multifilamento con el fin de potenciar la resistencia al impacto.

10 Las fibras de reforzamiento duras pueden tener una finura de fibra individual de aproximadamente 0.1 a 600 dtex, preferiblemente de aproximadamente 0.25 a 500 dtex y/o pueden tener una finura total de aproximadamente 100 a 5.000 dtex, preferiblemente de aproximadamente 500 a 3.000 dtex.

- 15 La estructura de un textil tejido o de punto o lámina de puntada que comprende fibras de reforzamiento dura como hebras de tejido o punto o haces de hebras puede ser de cualquier tejido unidireccional de fibra reforzadora dura, textiles bidireccionales de la misma, textiles triaxiales de la misma, textiles multiaxiales de la misma, textiles no corrugados de la misma y otros. Entre ellos, los preferibles incluyen textiles unidireccionales, textiles bidireccionales y textiles no corrugados con el fin de satisfacer tanto un peso ligero como resistencia al impacto del artículo laminado.

- 20 Por ejemplo, un textil unidireccional y un textil bidireccional pueden tener una densidad de tejido, según se representa en la densidad de urdimbre y trama, de aproximadamente 8 a 50 hebras por 2.5 cm, o 10 a 45 hebras por 2.5 cm.

- 25 Una lámina de textil (por ejemplo un textil tejido o de punto, lámina de puntada) hecha a partir de fibras de reforzamiento duro puede tener, por ejemplo, un peso de base de aproximadamente 50 a 500 g/m<sup>2</sup> y preferiblemente de aproximadamente 100 a 400 g/m<sup>2</sup>. Adicionalmente, una lámina del textil puede tener, por ejemplo, un espesor de aproximadamente 0.05 a 2 mm, preferiblemente de aproximadamente 0.1 a 1.5 mm.

- 30 En el material de compuesto duro, la cantidad de fibra de reforzamiento dura que puede ser utilizada puede ser, con base en 100 partes en peso del polímero termofijable, seleccionada del amplio rango de aproximadamente 30 a 300 partes en peso, y preferiblemente de manera aproximada de 50 a 200 partes en peso dependiendo de la configuración de la fibra de reforzamiento dura.

- Ejemplos de procesos de producción de materiales compuestos duros incluyen aplicaciones de posición, aplicaciones de aspersión, SMC, BMC, RTM, moldeo por presión y otros. Entre ellos, los procesos preferibles incluyen SMC o RTM, en los cuales uno o más materiales base formados a partir de fibras de reforzamiento duras se impregnan con un polímero termofijable.

- 35 [Material compuesto blando]

- 40 El material compuesto blando comprende al menos un polímero (por ejemplo, polímeros termoplásticos o polímeros termofijables) utilizados como matriz del material compuesto blando, y una fibra de reforzamiento blanda. La fibra de reforzamiento blanda comprende al menos una fibra LCP termotrópica, y el material compuesto blando comprende un textil hecho de la fibra de reforzamiento blanda. El material compuesto blando puede incluir una variedad de aditivos descritos en el ítem del material de compuesto duro.

(Polímero)

- 45 En el material compuesto blando, el uso de fibras LCP termotrópicas como fibras de reforzamiento blanda permite una variedad de combinación de polímeros con la fibra de reforzamiento blanda. De acuerdo con lo anterior, el polímero que va a ser combinado con la fibra de reforzamiento blanda puede ser cualquier polímero termofijable y polímero termoplástico. Los polímeros termofijables son los descritos en el ítem del material compuesto duro.

- 50 Ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen polímeros olefínicos (por ejemplo, copolímeros de polietilenos, polipropilenos, etilen vinil acetato, etc.); polímeros de la serie de poliéster (por ejemplo polietilen tereftalatos, polibutilen tereftalatos, polietilen naftalatos, polibutilen naftalatos, etc.); polímeros de la serie poliamida (por ejemplo, poliamidas alifáticas tales como poliamida 6 y poliamidas 66, poliamidas alicíclicas, una poliamida aromática, etc.); polímeros de la serie del estireno (por ejemplo poliestirenos, etc.); polímeros (met) acrílicos; polímeros de la serie de poliéter; polímeros de la serie de policarbonato; polímeros ionoméricos (por ejemplo ionómeros olefínicos, ionómeros fluóricos, etc.); elastómeros termoplásticos (elastómeros termoplásticos de la serie del estireno, elastómeros termoplásticos de la serie del uretano, elastómeros termoplásticos olefínicos, elastómeros termoplásticos de la serie

del cloruro de vinilo, elastómeros termoplásticos de la serie del poliéster, elastómeros termoplásticos de la serie de la poliamida, etc.) y otros. Estos polímeros termoplásticos pueden ser utilizados individualmente o en combinación.

5 Entre ellos, la vista de la excelencia en la integridad con las fibras de reforzamiento blandas que comprenden un polímero de cristal líquido termotrópico, preferiblemente se incluyen elastómeros termoplásticos, polímeros de la serie del poliéster, polímeros de la serie de la poliamida, ionómeros y similares.

10 Ejemplos de elastómeros termoplásticos de la serie del estireno incluyen SEP (copolímeros de bloque de estireno/etileno/propileno), SEPS (copolímero de bloque de estireno/etileno/propileno/estireno), SEEPS (copolímero de bloque de estireno/etileno/etileno/propileno/estireno), SBS (copolímero de bloque de estireno/butadieno/estireno), SEBS (copolímero de bloque de estireno/etileno/butadieno/estireno), SIS (copolímero de bloque de estireno/isopreno/estireno), y otros. Entre estos elastómeros termoplásticos de la serie del estireno, se incluye preferiblemente SEP, SEPS, SEEPS, SEBS, y similares.

El elastómero termoplástico olefínico comprende un polietileno o un polipropileno como segmento duro y SEBS o un copolímero de etileno/propileno como segmento blando.

15 El elastómero termoplástico de la serie del uretano comprende un segmento duro que comprende un glicol de bajo peso molecular y un diisocianato, y un segmento blando que comprende un diol de peso molecular alto y un diisocianato.

20 El glicol de bajo peso molecular incluye, por ejemplo, dioles C1-10, tales como etilen glicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol, mientras que el diol de alto peso molecular incluye, por ejemplo, poli (1,4-butilen adipato), poli (1,6-hexano adipato), policaprolactona, polietilen glicol, poli propilen glicol y poli oxi tetrametilen glicol. El diisocianato al cual se hace referencia más arriba incluye, por ejemplo, tolieno diisocianato, 4,4-difenilmetano diisocianato, hexametilen diisocianato, isoforona diisocianato y otros.

Entre estos polímeros termoplásticos, a la vista de la resistencia al alto impacto y excelencia en la integridad con filamentos LC termotrópicos (en particular, filamentos de poliéster completamente aromáticos), preferiblemente se incluyen elastómeros termoplásticos de la serie del estireno.

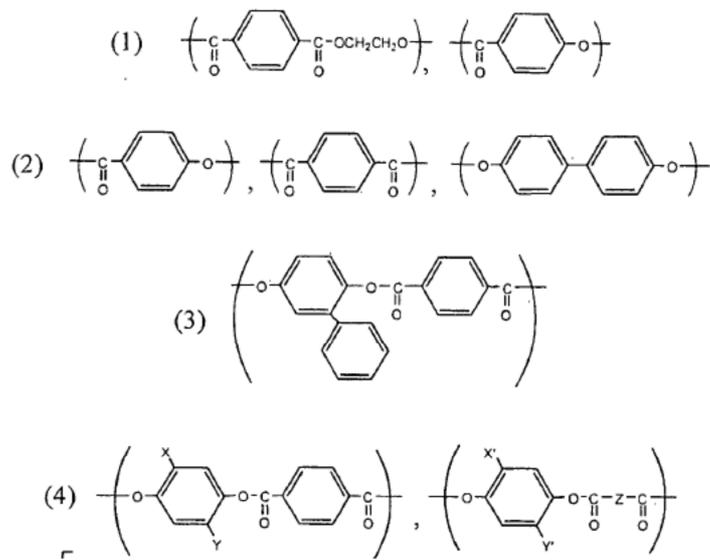
25 Adicionalmente, como polímero termofijable empleado en combinación con una fibra de reforzamiento blando, preferiblemente se incluyen polímeros de epoxi, polímeros de éster de vinilo, y polímeros de poliéster insaturados entre una variedad de polímeros termofijables descritos en el ítem del polímero termofijable. Preferiblemente, el tipo de polímero termofijable utilizado como matriz del material compuesto blando es del mismo tipo que el del polímero termofijable utilizado como matriz del material de compuesto duro.

30 (Fibra de reforzamiento blanda)

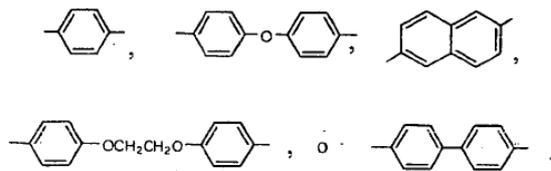
En la presente invención, una fibra de reforzamiento blanda en combinación con un polímero comprende al menos una fibra de polímero de cristal líquido termotrópico (LCP).

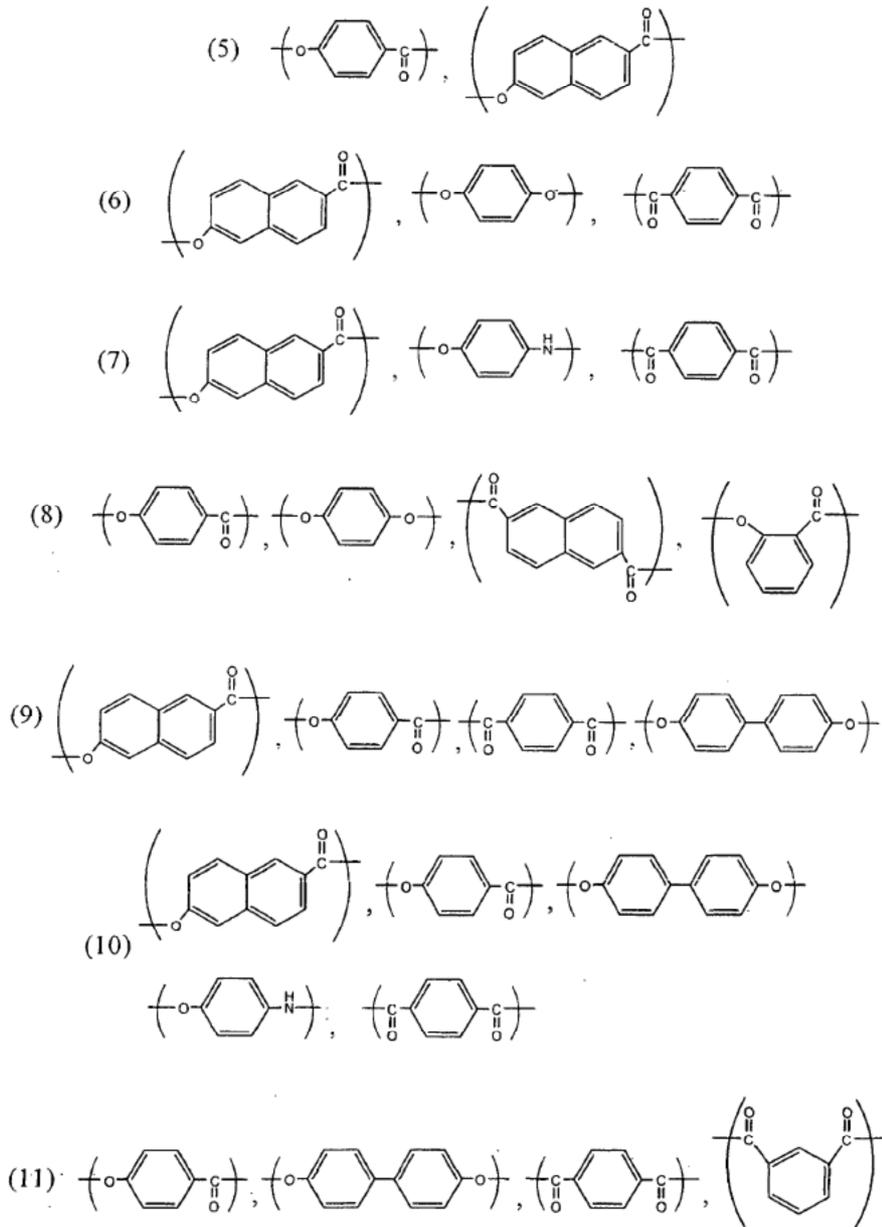
35 La fibra LCP termotrópica es formada a partir de un polímero de cristal líquido termotrópico. Ejemplos de polímeros de cristal líquido termotrópicos pueden incluir cualquiera de los poliésteres de cristal líquido termotrópicos y amidas de poliéster de cristal líquido termotrópicos. Entre ellos, se incluye preferiblemente poliésteres de cristal líquido termotrópico, en particular poliésteres completamente aromáticos.

40 Las fibras de poliéster completamente aromático están hechas de polímeros de la serie del poliarilato capaz de formar una fase en fusión anisotrópica ópticamente. El polímero es obtenible por polimerización de un diol aromático, un ácido dicarboxílico aromático, un ácido hidroxicarboxílico aromático, y otros. Ejemplos de polímeros pueden incluir una combinación de unidades repetitivas tales como las indicadas por las siguientes (1) a (11).



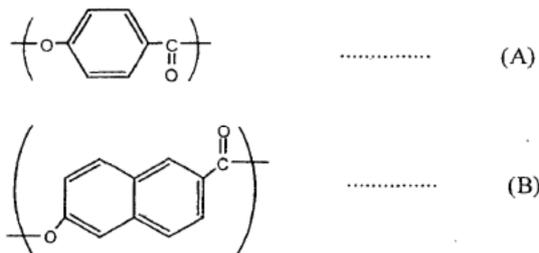
En donde cada uno de los grupos X, X', Y e Y representan independientemente H, Cl, Br o CH<sub>3</sub>; Z representa





En particular, el preferible incluye un poliéster completamente aromático que comprende la combinación de las siguientes unidades repetitivas de (A) y (B) en una proporción de no menos de 80% molar en total. Entre ellos, se prefiere en particular un poliéster completamente aromático que comprende la unidad repetitiva (B) en una proporción de 3 a 45% molar.

5



La expresión “un polímero capaz de formar una fase en fusión anisotrópica ópticamente” significa aquí que el polímero muestra una propiedad ópticamente anisotrópica en una fase en fusión. Esta propiedad puede ser reconocida, por ejemplo, observando una luz transmitida a partir de una muestra que es colocada en una placa de calentamiento y calentada a una temperatura elevada bajo atmósfera de nitrógeno.

- 5 Los filamentos de poliéster completamente aromático comprenden preferiblemente un polímero de la serie del poliarylato capaz de formar una fase en fusión anisotrópica ópticamente que tiene un punto de fusión (de aquí en adelante denominado como Mp) preferiblemente dentro del rango de entre 260°C y 360°C y, más preferiblemente, dentro del rango entre 270°C y 350°C. Debe anotarse que el punto de fusión puede ser determinado midiendo una temperatura a la cual el pico endotérmico más grande del polímero aparece con el uso de un calorímetro de barrido diferencial (Mettler DSC).

El polímero de la serie del poliarylato capaz de formar una fase en fusión ópticamente anisotrópica puede contener polímeros termoplásticos tales como tereftalatos de polietileno, tereftalatos de polietileno modificados, poliolefinas, policarbonatos, poliarylatos, poliamidas, sulfuros de polifenileno, poliéster éter cetonas, y fluorresinas, dentro del rango de no deterioro del efecto de la presente invención.

- 15 La forma de los textiles hechos a partir de fibras de reforzamiento blandas incluyendo fibras LCP termotrópicas puede ser una variedad de formas de textiles tejidos o de punto, textiles no tejidos, laminas de puntada (por ejemplo, textiles no corrugados) y otros. Con el fin de potenciar una resistencia al impacto de un artículo laminado, las formas de textiles preferibles incluyen textiles tejidos o de punto o textiles de puntada los cuales comprenden ambos fibra de reforzamiento blanda como hebras de tejido o punto o haces de fibras.

- 20 Cuando se utilizan fibras de reforzamiento blandas como hebras de tejido o punto o haces de fibras, en general, las hebras de tejido o punto o haces de hebra pueden ser cualquiera de hebras de filamento (hebras monofilamento, hebras multifilamento) y hebras retorcidas. Con el fin de suprimir la dispersión de un material, se utilizan preferiblemente fibras de reforzamiento blandas como hebras de filamento.

- 25 Se describe ahora entonces el concepto de retorcimiento utilizando el polímero capaz de fusión anisotrópica (polímero anisotrópico de fusión). Cuando el polímero anisotrópico de fusión es extrudido a través de un dispositivo de torsión a una velocidad de desprendimiento de  $10^3$  a  $10^5$  segundos<sup>-1</sup>, se induce una orientación molecular extremadamente alta en el polímero anisotrópico por fusión. Como resultado, tales filamentos después de la rotación tienen una tenacidad no inferior a 8 cN/dtex y un modulus de no menos de 400 cN/dtex incluso si los filamentos no están sometidos a la extracción que es convencionalmente necesaria para hebras ordinarias de torsión hechas a partir de tereftalato de polietileno u otros. Cuando se emplean dispositivos de torsión circulares, la rata de desprendimiento ( $\gamma$ ), como se denomina en esta invención, se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\gamma = 4Q/\pi r^3(\text{seg}^{-1})$$

donde “r” es un radio del orificio del dispositivo de torsión (cm), y “Q” es la rata de extrusión del polímero por orificio (cm<sup>3</sup>/segundos).

- 35 La tenacidad y/o modulus de las hebras de torsión pueden ser incrementadas por tratamiento con calor. El tratamiento con calor se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de (MP – 80) °C hasta Mp °C. Puesto que el punto de fusión de los filamentos de poliéster completamente aromáticos empleados en la presente invención se incrementa gradualmente con el incremento de la temperatura del tratamiento con calor, la temperatura de calentamiento puede ser preferiblemente elevada en etapas. La atmósfera adecuada en el tratamiento con calor puede ser gas inerte tal como nitrógeno o argón, un gas activo tal como oxígeno, o combinación de estos gases. Además, el tratamiento con calor puede ser llevado a cabo bajo una presión reducida.

Tales filamentos de poliéster completamente aromáticos están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial registrado “VECTRAN” de Kuraray Co., Ltd.

- 45 La tenacidad del filamento de polímero de cristal líquido puede ser, por ejemplo, preferiblemente de forma aproximada 10 a 100 cN/dtex, más preferiblemente de forma aproximada 20 a 80 cN/dtex. El modulus del filamento del polímero de cristal líquido puede ser, por ejemplo, preferiblemente de manera aproximada 500 a 2,000 cN/dtex, más preferiblemente de forma aproximada 700 a 1,500 cN/dtex.

- 50 Las hebras de tejido o punto que comprenden hebras de filamento pueden ser una hebra monofilamento que tiene una finura de fibra individual de aproximadamente 500 a 5,000 dtex. Con el fin de satisfacer tanto el peso liviano como la resistencia al impacto del artículo laminado, la hebra de tejido o punto puede ser preferiblemente una hebra multifilamento que tiene una finura de fibra individual de aproximadamente 1 a 15 dtex y una finura total de aproximadamente 1,000 a 3,000 dtex.

Adicionalmente, el filamento de polímero de cristal líquido puede comprender, si se desea, sustancias inorgánicas, tales como óxido de titanio, caolín, sílica, y óxido de bario; colorantes tales como negro de carbono, tinturas y pigmentos; antioxidantes; agentes absorbentes de ultravioleta; estabilizadores a la luz; y otros aditivos diversos.

5 La fibra de reforzamiento blando puede comprender solamente filamentos LCP termotrópicos, pero si se desea, puede comprender fibras sintéticas, fibras semisintéticas (fibras de la serie de la celulosa, etc.), y otras, en combinación con los filamentos LCP termotrópicos para formar una hebra compuesta. Adicionalmente, como en el caso de un textil unidireccional descrito más adelante, una parte de la hebra de tejido o punto que constituyen el textil tejido o de punto pueden formarse a partir de una hebra que incluye un filamento LCP termotrópico, y otra parte de la hebra de tejido o punto puede ser formada a partir de una hebra sin un filamento LCP termotrópico.

10 Ejemplos de fibras sintéticas incluyen fibras poliolefínicas (fibras de polietileno, fibras de polipropileno, etc.), fibras de la serie de la poliamida, fibras de cloruro de polivinilo, fibras de la serie de cloruro de polivinilideno, fibras de la serie de poliéster, fibras acrílicas, fibras de la serie del poliuretano, y otras. Estas fibras pueden ser utilizadas individualmente o en combinación. Entre ellas, las preferibles incluyen fibras poliolefínicas, fibras de la serie de la poliamida y fibras de la serie del poliéster.

15 Cuando la fibra de reforzamiento blanda puede ser una hebra compuesta hecha de un filamento LCP termotrópico en combinación con otros filamentos, la estructura de la hebra compuesta puede ser cualquiera de las estructuras uniformes, estructuras multisegmentadas (o estructuras que comprenden una pluralidad de grupos), estructuras de dos capas, y estructuras de tres capas.

20 Como textiles tejidos o de punto o láminas de puntada que comprenden una fibra de reforzamiento blanda como hebras de tejido o punto o haces de fibras, pueden ejemplificarse textiles unidireccionales que comprenden hebras de filamentos LCP termotrópicos como urdimbre o trama; textiles bidireccionales que comprenden hebras de filamentos LCP termotrópicos como urdimbre y trama; textiles triaxiales que comprenden hebras de filamentos LCP termotrópicos en tres direcciones tales como urdimbre, trama y direcciones cruzadas oblicuamente; textiles multiaxiales que comprenden hebras de filamentos LCP termotrópicos en direcciones múltiples de cuatro o más direcciones; textiles tejidos (textiles de trama tejida, textiles de urdimbre tejida, etc.) que comprenden hebras de filamentos LCP termotrópicos como hebras de tejido; textiles no corrugados unidireccionales que comprenden hebras de filamentos LCP termotrópicos como haces de fibras colocados en paralelo uno con otro, y otras hebras como hebras de puntada; textiles no corrugados multidireccionales en los cuales las capas de haces de fibras rectas comprenden hebras de filamentos LCP termotrópicos orientadas en diferentes direcciones (por ejemplo, dos direcciones) en puntada junto con hebras de puntada; y otros. Entre estos textiles, con el fin de satisfacer la reducción en peso y la resistencia al impacto del artículo laminado, los preferibles incluyen textiles unidireccionales, textiles bidireccionales, textiles no corrugados unidireccionales y textiles no corrugados bidireccionales. Debe anotarse que un material compuesto blando puede comprender uno o más textiles hechos de fibras de reforzamiento blandas. Cuando se utiliza una pluralidad de textiles hechos de fibras de reforzamiento blandas, la forma de los textiles puede ser la misma o diferente.

35 Por ejemplo, un textil unidireccional y un textil bidireccional pueden tener una densidad de tejido, según se representa mediante una densidad de trama y/o urdimbre de aproximadamente 8 a 50 hebras por 2.5 cm, o 10 a 45 hebras por 2.5 cm.

40 Una lámina de textil hecha a partir de una fibra de reforzamiento blando puede tener, por ejemplo, un peso de base de aproximadamente 40 a 300 g/m<sup>2</sup> y preferiblemente de aproximadamente 100 a 200 g/m<sup>2</sup> con el fin de satisfacer tanto el peso ligero como la resistencia al impacto del artículo laminado. Adicionalmente, una lámina del textil puede tener, por ejemplo, un espesor de aproximadamente 0.05 a 2 mm, preferiblemente de aproximadamente 0.1 a 1.5 mm.

45 Un textil hecho a partir de una fibra de reforzamiento blanda puede ser combinado con un polímero para producir un material compuesto blando (i) impregnando o sumergiendo el textil con un polímero termoplástico fundido o disuelto o un prepolímero termofijable, (ii) superponiendo el textil con una lámina o textil de polímero termoplástico y calentando el producto superpuesto; o (iii) impregnando el textil con una emulsión de un polímero termoplástico o un prepolímero termofijable, secando el producto impregnado para dar una lámina preimpregnada, y laminar la lámina preimpregnada bajo calentamiento. Con el fin de simplificar el proceso de producción de un material compuesto blando, se prefiere un proceso que utiliza una lámina o textil de polímero termoplástico.

50 En el material compuesto blando, la cantidad de fibra LCP termotrópica que se va a utilizar puede ser, con base en 100 partes en peso del polímero, seleccionada del amplio rango de aproximadamente 50 a 500 partes en peso, y preferiblemente de aproximadamente 100 a 450 partes en peso dependiendo de la configuración del textil tejido o de punto.

55 [Artículo laminado]

De acuerdo con el proceso de producción de un artículo laminado con resistencia al impacto en la presente invención, el material compuesto duro y el material compuesto blando son laminados y unificados. El método de unificación no está limitado a uno específico en tanto el material compuesto duro y el material compuesto blando sean unidos fuertemente. Todo lo que se requiere en el artículo laminado es que una o más capas del material compuesto duro estén enlazadas en forma plana a una o más capas del material compuesto blando, y ejemplos del método de unión incluyen (i) un método para disponer una capa adhesiva (por ejemplo, aplicando un agente adhesivo) entre una capa de material compuesto duro y una capa de material compuesto blando para unir ambas capas, (ii) un método para calentar una parte del polímero termoplástico que constituye una capa de material compuesto blando para ser fundida o ablandada, y colocar la parte fundida o ablandada del polímero termoplástico sobre un material compuesto duro para unir ambos materiales, y otros métodos conocidos o habituales.

Ejemplos de adhesivos incluyen adhesivos basados en resinas termoplásticas (por ejemplo, adhesivos basados en acetato de vinilo, adhesivos basados en alcohol polivinílico, adhesivos basados en polivinilo acetal, adhesivos basados en cloruro de polivinilo, adhesivos acrílicos, adhesivos basados en poliamida, adhesivos basados en celulosa, etc.), adhesivos basados en polímeros termofijables (por ejemplo, adhesivos basados en resina de urea, adhesivos basados en melamina, adhesivos basados en fenol, adhesivos basados en epoxi, adhesivos basados en poliéster, adhesivos basados en poliuretano), adhesivos basados en goma o elastómeros (adhesivos basados en cloropreno, adhesivos basados en nitrilo, adhesivos basados en estireno, adhesivos basados en goma de butilo, adhesivos basados en polisulfuro, adhesivos basados en silicona, etc.), y otros. Estos adhesivos pueden ser utilizados individualmente o en combinación. Entre estos adhesivos, desde un punto de vista del cual se obtiene adhesión firme entre un material compuesto duro y un material compuesto blando, preferiblemente se incluyen adhesivos basados en polímeros termofijables (especialmente adhesivos basados en epoxi, adhesivos basados en poliuretano, etc.).

Puesto que el material compuesto duro es unificado al material compuesto blando de manera que se satisfaga un uso práctico, el artículo laminado puede tener una resistencia al desprendimiento (medida de acuerdo con JISK 6848) para separar el material compuesto duro del material compuesto blando de aproximadamente 10 a 200 N/25 mm, preferiblemente de aproximadamente 15 a 180 N/25 mm.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, el artículo laminado resistente al impacto alcanza alta resistencia al impacto aún en peso ligero. El artículo laminado puede tener, por ejemplo, un peso base de aproximadamente 2,000 a 4,500 g/m<sup>2</sup> y preferiblemente de manera aproximada 2,500 a 4,000 g/m<sup>2</sup>. Adicionalmente, el artículo laminado resistente al impacto puede tener un espesor de aproximadamente 0.5 a 5 mm, preferiblemente de aproximadamente 1 a 4 mm.

La estructura de laminación del artículo laminado resistente al impacto no está limitada a una específica en tanto el artículo laminado comprenda tanto el material compuesto duro (H) como el material compuesto blando (S). La estructura de laminación del artículo puede ser, por ejemplo, (S)/ (H), (S)/ (H)/(S), y otras.

Adicionalmente, la estructura total del artículo laminado no se limita a una específica en tanto el artículo tenga la disposición de laminación, y puede incluir formas bidimensionales o tridimensionales.

Adicionalmente, el material resistente al impacto de la presente invención comprende al menos un artículo laminado resistente al impacto porque el material es formado a partir del artículo laminado resistente al impacto. El material resistente al impacto puede comprender solamente un artículo laminado resistente al impacto, o puede comprender un artículo laminado resistente al impacto y una contraparte combinada con el mismo. Ejemplos de tales materiales resistentes al impacto incluyen placas resistentes al impacto; paneles de paredes resistente al impacto, cascos, vestimenta a prueba de balas y otros.

### Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención será demostrada mediante algunos ejemplos que se presentan solamente en busca de ilustración, los cuales no deben considerarse como limitantes del alcance de la presente invención. Debe anotarse que en los siguientes ejemplos, las propiedades físicas de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos son evaluados de la siguiente manera.

[Viscosidades inherentes]

Un espécimen de polímero se disuelve en pentafluorofenol a una concentración de 0.1% en peso bajo una temperatura de 60 a 80°C, y la viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) se mide utilizando un viscosímetro Ubbelohde en una cámara termostática a una temperatura de 60°C. Luego la viscosidad inherente es calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel})/c$$

en donde "c" significa concentración (cN/dl) del polímero.

[Punto de fusión]

- 5 El punto de fusión,  $M_p$ , ( $^{\circ}\text{C}$ ) fue determinado observando la temperatura a la cual el pico endotérmico más grande aparece con el uso de un calorímetro de barrido diferencial (Mettler DSC).

[Tenacidad, elongación y modulus inicial de los filamentos]

La tenacidad, elongación y modulus inicial de los filamentos se determinan de acuerdo con el Estándar Industrial Japonés (JIS) L 1013.

[Resistencia al impacto en plano]

- 10 De acuerdo con JIS K 7211 (determinación en plásticos del comportamiento al impacto de punción de plásticos rígidos), la resistencia al impacto en plano del artículo laminado fue determinada con el probador de impacto gráfico tipo caída de peso (producido por y disponible en Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.). Las condiciones de medición son como sigue: diámetro de golpeo de 12.7 mm, diámetro de soporte de 76 mm, altura de caída de 100 cm, peso de 14.5 kg, y velocidad de impacto de 4.4 m/segundo. Adicionalmente, los especímenes de los artículos laminados  
15 obtenidos en Ejemplo y Ejemplos Comparativos fueron estimados visualmente.

[Resistencia al desprendimiento (cN/25 mm)]

La resistencia al desprendimiento fue determinada de acuerdo con JIS K 6848.

#### (Ejemplo de referencia 1)

- 20 Ocho láminas de textiles de fibra de carbono ("BESFIGHT W-3101" producidas y disponibles en TOHO TENAX Co., Ltd., textiles de tejido plano, con finura de 2,000 dtex, densidad de urdimbre de 12 hebras por 2.5 cm, densidad de trama de 12 hebras por 2.5 cm, peso base de 200  $\text{g}/\text{m}^2$ , espesor de 0.25 mm) fueron superpuestos, y el ensamblaje superpuesto fue sometido a un método L-RTM con un polímero de éster de vinilo (VEP) para producir una placa laminada de un polímero de éster de vinilo (peso base de 3,000  $\text{g}/\text{m}^2$ , espesor de 2.1 mm). La cantidad de polímero impregnado en la placa laminada fue 47% en peso. La resistencia al impacto en plano de la placa laminada se  
25 muestra en la Tabla 1.

#### (Ejemplo 1)

- (1) Fue empleado un polímero de poliéster completamente aromático con unidades repetitivas (A) y (B) a una relación molar de 73:27, respectivamente. El polímero de poliéster completamente aromático tenía  $\eta_{inh} = 4.6 \text{ dl/g}$ ,  $M_p = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . El polímero de poliéster completamente aromático fue sometido a rotación con una máquina de fusión  
30 por rotación ordinal para producir una hebra de multifilamento (1670 ftex/300 filamentos). Las hebras de multifilamento fueron sometidas a tratamiento por calor bajo atmósfera de nitrógeno a  $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 20 horas para producir una hebra de multifilamento de polímero de poliéster completamente aromático con una tenacidad de 26.3 cN/dtex, una elongación de 4.3% y un modulus inicial de 610 cN/dtex.
- (2) Con estas hebras de filamento, se produjo un textil de tejido plano (densidad de urdimbre de 12 hebras por 2.5 cm y densidad de trama de 12 hebras por 2.5 cm). El textil tenía un peso base de 167  $\text{g}/\text{m}^2$ , y un espesor de 0.31 mm.
- (3) Por otro lado, un elastómero termoplástico (TE) (con nombre comercial "SEPTON 2002" manufacturado por y disponible en Kuraray Co., Ltd.) fue fundido y tejido, y subsecuentemente se formó una capa por medio de un proceso de soplado en fusión para proveer un textil no tejido que tiene un peso base de 25  $\text{g}/\text{m}^2$ .
- (4) El textil de tejido plano de poliéster completamente aromático obtenido en el ítem (2) fue colocado alternando con dos láminas de textil no tejido de elastómero termoplástico obtenido en el ítem (3) (esto es, la relación de textil tejido plano/textil no tejido = 1 lámina/2 láminas) de tal manera que la capa más externa es el textil no tejido, fueron superpuestas una con otra para obtener un ensamblaje de superposición que tiene tres láminas de textil de tejido plano y seis láminas de textil no tejido. Este ensamblaje fue colocado sobre una superficie de la placa laminada de polímero de éster de vinilo obtenida en el ejemplo de referencia 1 y se calentó bajo presión para dar un artículo laminado en el cual la capa de polímero de éster de vinilo laminada, el textil tejido plano, y el textil no tejido fueron laminados y unificados. La condición de laminación fue como sigue: el ensamblaje fue precalentado primero a  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante tres minutos y luego se mantuvo a  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante cinco minutos bajo una presión de 80  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ . El  
45

artículo laminado así obtenido tenía un espesor de 2.7 mm y un peso base de 3.651 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1. Además, el material compuesto duro en el artículo laminado no pudo ser desprendido del material compuesto blando a mano, y la resistencia al desprendimiento entre el material compuesto duro y el material compuesto blando fue de 20.3 N/25 mm.

#### 5 (Ejemplo 2)

En vez del textil de tejido plano obtenido en el ítem de (2) en el ejemplo 1, se utilizó un textil unidireccional en este ejemplo. El textil unidireccional comprendía los filamentos obtenidos en el ítem de (1) en el ejemplo 1 como hebras de urdimbre. Los filamentos fueron suministrados en un estado no retorcido bajo el control de guías de tal forma que el tejido unidireccional tenía una densidad de urdimbre de 12 hebras por 2.5 cm. Después de esto el textil unidireccional fue impregnado con una emulsión acuosa de un elastómero termoplástico (nombre comercial bajo "SEPTON EMULSION" producido por y disponible de Kuraray Co., Ltd.), seguido por un secado con aire seco (a 120 °C durante un minuto y a 200 °C durante 30 segundos) para producir una lámina preimpregnada. Estas láminas de la lámina preimpregnada fueron superpuestas y colocadas sobre una superficie de la placa laminada de polímero de éster de vinilo del Ejemplo de Referencia 1 y calentado bajo presión reducida para dar un artículo laminado en el cual el material compuesto blando y el material compuesto duro estaban laminados y unificados en la misma condición con el ítem (4) en el ejemplo 1. El artículo laminado obtenido tenía un espesor de 2.6 mm, y un peso base de 3.633 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1. Además, el material compuesto duro en el artículo laminado no pudo ser desprendido del material compuesto blando a mano.

#### (Ejemplo Comparativo 1)

20 Excepto por el uso del siguiente textil de tejido plano en lugar del textil de tejido plano obtenido en el ítem (2) en el ejemplo 1, se produjo un artículo laminado de la misma manera que en el ejemplo 1. El textil tejido plano comprendía, como fibra constituyente, fibras de aramida (nombre comercial bajo "KEVLAR 29" producido y disponible en DU PONT-TORAY CO., LTD., 1660 dtex, tenacidad de 20.3 cN/dtex, elongación de 3.6%, modulus inicial de 406 cN/dtex) y tenía una densidad de urdimbre de 13 hebras por 2.5 cm, y una densidad de trama de 13 hebras por 2.5 cm. Un ensamblaje superpuesto del textil de tejido plano y el textil no tejido de elastómero termoplástico se colocó sobre una superficie de la placa laminada de polímero de éster de vinilo y se calentó bajo presión para dar un artículo laminado en el cual el material compuesto blando y el material compuesto duro fueron laminados y unificados. El artículo laminado así obtenido tenía un espesor de 2.6 mm, un peso base de 3.660 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1.

#### 30 (Ejemplo Comparativo 2)

35 Excepto por el uso del siguiente textil unidireccional en lugar del textil unidireccional de poliéster completamente aromático obtenido en el ejemplo 2, se produjo un artículo laminado de la misma manera que en el ejemplo 2. El textil unidireccional comprendía, como fibra constituyente, fibras de aramida (con nombre comercial bajo "KEVLAR 29" producida por y disponible de DU PONT-TORAY CO., 1660 dtex, tenacidad de 20.3 cN/dtex, elongación de 3.6%, modulus inicial de 406 cN/dtex). El artículo laminado así obtenido tenía un espesor de 2.6 mm, y un peso base de 3.645 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1.

#### (Ejemplo 3)

40 Excepto por el uso de una película de ionómero (producida por y disponible de Tamapoly Co., Ltd, peso base de 40 g/m<sup>2</sup>, espesor de 0.05 mm) en vez del textil no tejido de elastómero termoplástico obtenido en el ítem (3) del ejemplo 1, se produjo un artículo laminado de la misma manera que en el ejemplo 1. Un conjunto de textil tejido plano y película de ionómero (textil tejido plano/película de ionómero = 1 lámina/1 lámina) fueron superpuestos uno con otro para obtener un ensamblaje de superposición de textil tejido plano y película de ionómero que tiene 3 láminas de textiles de tejido plano y 3 láminas de textiles no tejidos en total. Así, el ensamblaje superpuesto fue colocado sobre una superficie de la placa laminada de polímero de éster de vinilo del ejemplo de referencia 1 y se calentó bajo presión para dar un artículo laminado en el cual el material compuesto blando y el material compuesto duro fueron laminados y unificados. El artículo laminado así obtenido tenía un espesor de 2.6 mm, y un peso de base de 3.621 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1. Además, el material compuesto duro en el artículo laminado no pudo ser desprendido del material compuesto blando a mano.

#### (Ejemplo 4)

50 Excepto por el uso de una película de PET (con el nombre comercial "ELPHAN PH" producido por y disponible de Nihon Matai Co., Ltd., peso de base de 40 g/m<sup>2</sup>, espesor de 0.05 mm) en vez de la película de ionómero del ejemplo 3, y excepto por el cambio de la temperatura de calentamiento a 290 °C para la laminación bajo presión, se produjo un artículo laminado de la misma forma que en el ejemplo 3. El artículo laminado obtenido tenía un espesor de 2.6 mm y un peso de base de 3.618 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1. Además, el material compuesto duro en el artículo laminado no pudo ser desprendido del material compuesto blando a mano.

**(Ejemplo 5)**

5 Tres láminas de los textiles de tejido plano obtenidos en el ítem (2) en el ejemplo 1 fueron superpuestos, y el ensamblaje superpuesto fue sometido a un método L-RTM de la misma manera que con el Ejemplo de Referencia 1 para producir una placa laminada (espesor de 0.6 mm, peso base de 750 g/m<sup>2</sup>) en el cual los textiles de poliéster completamente aromático fueron impregnados con polímero de vinil éster. Entonces, se aplicó un agente adhesivo de serie epoxi (bajo nombre comercial "ARALDITE" producido por y disponible de Huntsman Advanced Materials) sobre una superficie de la placa laminada en la cual los textiles de fibra de carbono fueron impregnados con el polímero de éster de vinilo obtenido en el Ejemplo de Referencia 1. Sobre la placa laminada que comprende los textiles de fibra de carbono se colocó la placa laminada de polímeros de éster de vinilo que comprende textiles de poliéster completamente aromáticos para unir y unificar ambas placas laminadas. El artículo laminado así obtenido tiene un espesor de 2.6 mm y un peso base de 3.780 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1. Además, el material de compuesto duro en el artículo laminado no pudo ser desprendido del material compuesto blando a mano.

**(Ejemplo Comparativo 3)**

15 Excepto por el uso del textil de tejido plano de las fibras de aramida utilizado en el ejemplo comparativo 1 en vez del textil de tejido plano obtenido en el ejemplo 5, se produjo un artículo laminado de la misma manera que en el ejemplo 5. El artículo laminado obtenido tenía un espesor de 2.6 mm y un peso de base de 3.625 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1.

**(Ejemplo 6)**

20 Sobre una superficie de la placa laminada de éster de vinilo obtenida en el ejemplo de referencia 1, se superpusieron tres láminas del textil obtenido en el ítem (2) del ejemplo 1. Subsecuentemente, se aplicó un agente adhesivo elástico (bajo nombre comercial "CEMEDINE SUPER X" producido y disponible de Cemedine Co., Ltd.) desde la parte superior de las láminas para unir y unificar la placa laminada de éster de vinilo y los textiles. El artículo laminado así obtenido tenía un espesor de 2.4 mm, y un peso de base de 3.605 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1. Además, el material compuesto duro en el artículo laminado no pudo ser desprendido del material compuesto blando a mano, y la resistencia al desprendimiento entre el material compuesto duro y el material compuesto blando fue de 54.1 N/25 mm.

**(Ejemplo Comparativo 4)**

30 Excepto por el uso de un textil de tejido plano de fibra de poli-p-fenilbenzobisoxazol (fibra de PBO) en vez del textil tejido plano obtenido en el ejemplo 5, se produjo un artículo laminado de la misma manera que en el ejemplo 5. El artículo laminado obtenido tenía un espesor de 2.5 mm, y un peso de base de 3.720 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1.

**(Ejemplo Comparativo 5)**

35 Excepto por el uso del textil tejido plano de fibra de polietileno de alta resistencia en vez del textil de tejido plano obtenido en el ejemplo 5, se produjo un artículo laminado de la misma manera que en el ejemplo 5. El artículo laminado obtenido tenía un espesor de 2.5 mm, y un peso de base de 3.422 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado fue mostrada en la Tabla 1.

**(Ejemplo Comparativo 6)**

40 Excepto por el uso del textil de tejido plano de fibra de carbono usado en el Ejemplo de Referencia 1 en vez del textil de tejido plano obtenido en el ejemplo 5, se produjo un artículo laminado de la misma manera que en el ejemplo 5. El artículo laminado obtenido tenía un espesor de 2.8 mm, y un peso de base de 4.118 g/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en plano del artículo laminado se muestra en la Tabla 1.

45

[Tabla 1]

	Material compuesto duro		Material compuesto blando		Artículo laminado		Resistencia máxima al impacto (N)	Energía total absorbida (J)	Punción de material compuesto blando	Punción de material compuesto duro		
	Fibra constituyente	Sistema textil	Polímero	Fibra constituyente	Sistema textil	Polímero					Peso base (g/m <sup>2</sup> )	Espesor (mm)
Ej.1	Carbono	Bi-dir	VEP	Poliéster arilato completo	Bi-dir.	TE	3651	2.7	3616	86.4	Deformado	No cambiado
Ej.2	Carbono	Bi-dir	VEP	Poliéster arilato completo	Uni-dir.	TE	3633	2.6	3818	94.5	Deformado	No cambiado
Ej. Com.1	Carbono	Bi-dir	VEP	Aramida	Bi-dir.	TE	3660	2.6	3234	49.8	Puncionado	Se presenta turbidez
Ej. Com.2	Carbono	Bi-dir	VEP	Aramida	Uni-dir.	TE	3645	2.6	3263	54.6	Puncionado	Se presenta turbidez
Ej.3	Carbono	Bi-dir	VEP	Poliéster arilato completo	Bi-dir.	lonómero	3621	2.6	3913	102.5	Deformado	No cambiado
Ej. 4	Carbono	Bi-dir	VEP	Poliéster arilato completo	Bi-dir	PET	3618	2.6	3604	72.9	Deformado	No cambiado
Ej.5	Carbono	Bi-dir	VEP	Poliéster arilato completo	Bi-dir.	VEP	3780	2.6	3538	69.3	Deformado	No cambiado
Ej. Com.3	Carbono	Bi-dir	VEP	Aramida	Bi-dir	VEP	3625	2.6	3205	41.2	Puncionado	Se presenta turbidez
Ej.6	Carbono	Bi-dir	VEP	Poliéster arilato completo	Bi-dir.	Agente adhesivo elástico	3605	2.4	3711	90.4	Deformado	No cambiado
Ej. Com.4	Carbono	Bi-dir	VEP	PBO	Bi-dir.	VEP	3720	2.5	3313	48.8	Puncionado	Se presenta turbidez

(continuación)

	Material compuesto duro			Material compuesto blando			Artículo laminado		Resistencia máxima al impacto (N)	Energía total absorbida (J)	Punción de material compuesto blando	Punción de material compuesto duro
	Fibra constituyente	Sistema textil	Polímero	Fibra constituyente	Sistema textil	Polímero	Peso base (g/m <sup>2</sup> )	Espesor (mm)				
Ej. Com.5	Carbono	Bi-dir	VEP	PE de alta resistencia	Bi-dir.	VEP	3422	2.5	3285	53.2	Puncionado	Se presenta turbidez
Ej. Com.6	Carbono	Bi-dir	VEP	Carbono	Bi-dir.	VEP	4118	2.8	3113	39.8	Puncionado	Se presenta turbidez

5 Como se muestra en la Tabla 1, todos los artículos laminados en los ejemplos 1 a 6 que comprenden filamentos termotrópicos LCP mostraron alta resistencia al impacto en el test de punción, y también mostraron altos valores en resistencia máxima al impacto y en energía total absorbida. Los materiales compuestos blandos no fueron puncionados en la prueba de punción aunque fueron deformados. Adicionalmente, todos los Ejemplos previnieron efectivamente que los materiales compuestos duros sufrieran turbidez. Además, el material compuesto duro en el artículo laminado no pudo ser desprendido del material compuesto blando a mano debido a la alta integración de ambos materiales.

10 En contraste, los artículos laminados de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 que comprenden fibras de aramida en vez de las fibras LCP termoplásticas en el material compuesto blando no mostraron una resistencia al impacto tan alta como los artículos de Ejemplo lo hicieron en la prueba de punción, y mostraron valores bajos tanto en resistencia máxima al impacto como en energía total absorbida. Adicionalmente, los materiales compuestos blandos en estos Ejemplos Comparativos fueron puncionados en la prueba de punción. Adicionalmente, se presentó turbidez en los materiales compuestos duros en los artículos laminados de estos Ejemplos Comparativos. También, los artículos laminados de los Ejemplos Comparativos 4 a 6 que comprenden el material compuesto blando, fibras de PBO, fibras de polietileno de alta resistencia, y fibras de carbono, respectivamente, no mostraron tanta resistencia alta al impacto como los artículos del Ejemplo lo hicieron en la prueba de punción, y mostraron valores bajos tanto en resistencia máxima al impacto como en energía total absorbida.

#### Aplicabilidad industrial

20 De acuerdo con la presente invención, puesto que los artículos laminados son excelentes en resistencia al impacto, los artículos son efectivamente aplicables como materiales resistentes al impacto utilizados para placas de impacto; objetos con movimiento a alta velocidad tales como vehículos automotores, vehículos de rieles, y aeronaves; construcciones diversas; y materiales constituyentes como, por ejemplo, cascos, ropas a prueba de balas, etc.

25 Como se mencionó anteriormente, se ilustran las realizaciones preferidas de la presente invención, pero debe entenderse que pueden incluirse otras realizaciones, y que diversas adiciones, otros cambios o eliminaciones pueden hacerse sin apartarse del alcance de la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo laminado resistente al impacto que comprende:

una capa de un material compuesto duro, comprendiendo el material compuesto duro al menos una fibra de refuerzo dura y un polímero termofijable utilizado como matriz del material compuesto duro; y

5 una capa de material compuesto blando, comprendiendo el material compuesto blando al menos una fibra de refuerzo blanda y un polímero termoplástico utilizado como matriz del material compuesto blando, siendo laminado el material compuesto blando al material compuesto duro de tal manera que se unan uno con otro;

en donde la fibra de refuerzo blanda comprende al menos una fibra LCP termotrópica, y el material compuesto blando comprende un textil hecho de la fibra de refuerzo blanda, y

10 el artículo laminado tiene una resistencia al desprendimiento medida de acuerdo con JIS K 6848 para separar el material compuesto duro del material compuesto blando de 10 a 200 N/25 mm.

2. El artículo laminado como se reivindica en la reivindicación 1, en donde la fibra LCP termotrópica se provee como una hebra multifilamento.

15 3. El artículo laminado como se reivindica en la reivindicación 2, en donde la fibra LCP termotrópica es una hebra multifilamento que tiene una finura de fibra individual de 1 a 15 dtex y una finura total de 100 a 3,000 dtex.

4. El artículo laminado como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el textil hecho a partir de la fibra de reforzamiento blanda es un textil seleccionado del grupo consistente de un textil unidireccional de una fibra LCP termotrópica, un textil bidireccional de la misma, un textil triaxial de la misma, un textil multiaxial de la misma, y un textil no corrugado.

20 5. El artículo laminado como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde una lámina de textil hecha de la fibra de reforzamiento blanda tiene un peso de base de 40 a 300 g/m<sup>2</sup> y un espesor de 0.05 a 2 mm.

6. Un material resistente al impacto formado a partir del artículo laminado citado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

25 7. Un proceso para producir un artículo laminado resistente al impacto como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:

preparar un textil, una parte o todo el cual es formado a partir de una fibra de reforzamiento blanda que comprende al menos una fibra LCP termotrópica;

30 formar un material compuesto blando que comprende el textil hecho de la fibra de reforzamiento blanda y un polímero termoplástico impregnando o sumergiendo el textil con el polímero o por laminación del textil con el polímero; y unir o laminar el material compuesto blando con un material compuesto duro que comprende al menos un polímero termofijable y una fibra de reforzamiento dura para obtener el artículo laminado.

8. El proceso como se reivindica en la reivindicación 7, en donde el polímero para formar el material compuesto blando comprende el polímero termoplástico formado en una lámina o estructura textil

35 9. El proceso como se reivindica en la reivindicación 8, en donde la etapa de formar el material compuesto blando comprende las etapas de:

superponer un textil hecho de la fibra de reforzamiento blanda alternando con una lámina o textil del polímero termoplástico para dar un ensamblaje superpuesto que comprende uno o más textiles de la fibra de reforzamiento blanda y una o más láminas o textil del polímero termoplástico, en el cual una capa externa del ensamblaje

40 superpuesto es láminas o textiles de polímero termoplástico; y  
tratar el ensamblaje superpuesto calentando bajo una presión.