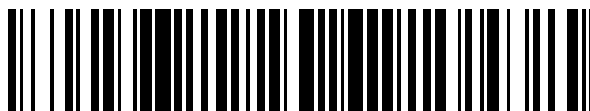


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 918**

51 Int. Cl.:

D06M 15/227	(2006.01)	B29B 15/12	(2006.01)
C08J 5/06	(2006.01)	C08J 5/04	(2006.01)
D06M 13/17	(2006.01)	C08K 9/04	(2006.01)
D06M 13/224	(2006.01)		
D06M 15/263	(2006.01)		
D06M 15/347	(2006.01)		
D06M 15/53	(2006.01)		
D06M 15/564	(2006.01)		
C08J 5/24	(2006.01)		
C08K 7/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2015 PCT/JP2015/056485**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15133569**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2015 E 15757853 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3115503**

54 Título: **Haz de fibras de carbono para refuerzo de resina y método para la fabricación del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y cuerpo moldeado**

30 Prioridad:

05.03.2014 JP 2014043336

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2020

73 Titular/es:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:

OHTANI TADASHI;
TAKAHASHI ATSUSHI;
FUJITA SAKI y
HARADA AKIRA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 918 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

Haz de fibras de carbono para refuerzo de resina y método para la fabricación del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y cuerpo moldeado

5 Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina que se utilizará como material de refuerzo para resinas termoplásticas y su método de fabricación. La presente invención también se refiere a un método para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono usando dicho haz de fibras de carbono para refuerzo de resina y a un método para fabricar un producto moldeado a partir de la composición.

15 La presente solicitud se basa y reivindica el beneficio de prioridad a la Solicitud de Patente Japonesa N ° 2014-043336, presentada el 5 de marzo de 2014.

Antecedentes del arte

20 Un haz de fibras de carbono está formado con múltiples filamentos de fibra de carbono que contienen carbono como componente principal (el componente contenido en la mayor cantidad). Cuando se forman composiciones termoplásticas reforzadas con fibra de carbono utilizando haces de fibra de carbono como material de refuerzo para resina termoplástica, a menudo se han usado haces de fibra de carbono cortados en secciones de 3-15 mm de largo. Sin embargo, en los últimos años, el uso de haces de fibra de carbono en forma de fibras continuas está creciendo en popularidad debido a las altas tasas de aprovechamiento.

25 Cuando los haces de fibra de carbono en forma de fibras continuas se alinean unidireccionalmente o se tejen en un tejido y se impregnan con resinas termoplásticas para fabricar materiales en láminas o pellets de fibras largas, manipular dichos haces de fibra de carbono no es fácil ya que tienden a volverse difusos o sueltos durante el proceso de fabricación. Cuando los haces de fibra de carbono se usan como material tejido, si los haces de fibra de carbono son adecuados para ser tejidos en una tela, si la tela tejida es fácil de manejar y similares son determinantes importantes.

30 Por las razones descritas anteriormente, para mejorar la procesabilidad de los haces de fibra de carbono y las propiedades físicas de los materiales formados con haces de fibra de carbono mezclados en ellos, el tratamiento de apresto se lleva a cabo convencionalmente para provocar la convergencia de los haces de fibra de carbono. En cuanto al tratamiento de apresto, por ejemplo, un agente de apresto como material polimérico que es compatible con la resina termoplástica utilizada como la resina matriz se proporciona en la superficie de un haz de fibras de carbono en una cantidad aproximada de 0,2 a 5% en masa del haz de fibras de carbono. Las resinas de poliolefina, las resinas de poliamida, las resinas de poliéster y similares se usan a menudo como material polimérico.

35 Sin embargo, dado que dicho material polimérico es sólido a temperatura ambiente, cuando se usa como agente de apresto por sí mismo, su procesabilidad, tal como la facilidad de enrollar o abrir las fibras, se requiere especialmente para que los haces de fibra de carbono se usen en forma de fibras continuas, serán bajas.

40 Por lo tanto, como ejemplo de un agente de apresto que proporciona una excelente procesabilidad a los haces de fibra de carbono mientras es compatible con la resina termoplástica, la publicación de patentes 1 describe una mezcla de material polimérico de poliolefina modificada con ácido y un compuesto a base de éter de glicol.

45 La publicación de patentes 2 describe un ejemplo de un agente de apresto, formado mezclando poliolefina modificada con ácido que contiene un compuesto de vinilo aromático como su componente copolimérico y un tensioactivo no iónico en forma de líquido a 20 °C.

50 Además, la publicación de patentes 3 describe una mezcla de poliamida y un tensioactivo no iónico en forma de líquido a 20 °C como un ejemplo en el que se usa un material polimérico distinto de los polímeros a base de olefina como agente de apresto.

Publicaciones de la técnica anterior

Publicaciones de patente

60 Publicación de patente 1: JP2012-7280A
Publicación de patente 2: JP2013-119684A
Publicación de patente 3: JP2013-119686A

65 El documento US 2013/0123407 A1 describe un agente de apresto para fibras de refuerzo que se usa para reforzar la resina matriz termoplástica, y proporciona una hebra de fibra sintética aplicada con el agente de apresto y un

compuesto reforzado con fibra reforzado con la hebra de fibra sintética. El agente de apresto contiene esencialmente un producto de neutralización de una resina de polipropileno modificada y un compuesto de amina que tiene al menos dos grupos hidroxilo o grupos amino en la molécula, y el componente no volátil del agente de apresto exhibe un calor de fusión endotérmico no superior a 50 J/g en determinación con un calorímetro de barrido diferencial (DSC).

El documento US 2004/0197555 A1 describe un agente de apresto de fibra de carbono compuesto de resina termoplástica soluble en agua y tensioactivo anfótero dentro de un rango de relación en peso de 6/1 a 1/3, un método de apresto de fibra de carbono que comprende tratar fibras de carbono usando un apresto líquido que contiene el agente de apresto mencionado anteriormente, fibras de carbono de apresto que comprenden adherir el agente de apresto mencionado a sus superficies y un tejido que usa dichas fibras de carbono.

Resumen de la invención

Problemas que resolver por la invención

Con respecto a la adhesividad de las fibras de carbono y la resina de matriz, la publicación de patentes 1 describe el contenido de un compuesto a base de éter de glicol contenido en el agente de apresto, que se prefiere que no sea mayor de 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de poliolefina desde el punto de vista de la adhesividad. Sin embargo, aunque este ajuste evita las fibras difusas causadas por el raspado, no es suficiente con abrir las fibras lo suficiente.

Además, las publicaciones de patentes 2 y 3 muestran tensioactivos no iónicos contenidos en agentes de apresto capaces de proporcionar propiedades para que las fibras se abran bien, pero muestran que el contenido de tensioactivo que excede un cierto nivel puede reducir las características mecánicas de diversos materiales formados usando haces de fibra de carbono con los agentes de apresto aplicados sobre ellos.

La presente invención se llevó a cabo considerando los problemas anteriores. El objetivo de la presente invención es proporcionar haces de fibra de carbono para refuerzo de resina y su método de fabricación, más específicamente, proporcionar haces de fibra de carbono capaces de expresar excelentes propiedades de adhesión interfacial con la resina termoplástica en una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono, al tiempo que exhibe suficiente procesabilidad representada por excelentes propiedades de apertura de fibra sin reducir las características mecánicas de la composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono.

Además, otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono formada usando los haces de fibra de carbono anteriores para refuerzo de resina y un método para fabricar productos moldeados usando la composición.

Soluciones a los problemas

La presente invención incluye los siguientes aspectos.

[1] Un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, el haz de fibras de carbono se forma con múltiples filamentos convergentes, donde una mezcla, que contiene una sustancia de polímero orgánico (A) como se define en la reivindicación 1 con un peso molecular promedio en peso de 10000 o superior y un compuesto orgánico (B) como se define en la reivindicación 1 con una tasa de pérdida térmica de 0,8% en masa o superior cuando se determina bajo la siguiente condición de medición, se adhiere a 0,1~5,0% en masa de la masa total del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, y la cantidad adherida de la sustancia polimérica orgánica (A) es 0,1% en masa o superior y 0,5% en masa o menos de la masa total del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina.

<Condición para medir la tasa de pérdida térmica>

En atmósfera de aire, W_0 gramos de una muestra de prueba se calienta a 20 °C/min. y se prepara una curva de pérdida térmica. Luego, cuando la masa pesada a 150 °C se establece como W_1 (g) y la masa pesada a 200 °C se establece como W_2 (g), la tasa de pérdida térmica se calcula mediante la siguiente fórmula.

$$(\text{tasa de pérdida térmica (\% masa)}) = [(W_0 - W_2) / W_0] \times 100 - [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100,$$

en el que la cantidad de compuesto orgánico (B) adherido a la fibra de carbono es 0,2~4,0% en masa de la masa total del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, y en la que [masa de la sustancia polimérica orgánica (A)]: [masa del compuesto orgánico (B)] en la mezcla se establece para tener una relación de masa de 8,5:1,5~2:8.

[2] El haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina descrito en [1], en el que la cadena principal de la sustancia polimérica orgánica (A) está en una estructura de enlace único carbono-carbono.

[3] El haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina descrito en [1] o [2], en el que la sustancia de polímero orgánico (A) es al menos una seleccionada entre poliolefina modificada que contiene un grupo ácido en su cadena lateral, y copolímeros (met)acrílicos.

[4] El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina descrito en [1] o [2], en el que la sustancia de polímero orgánico (A) es soluble en agua y/o autoemulsionable.

[5] El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina descrito en cualquiera de [1] - [4], en el que la viscosidad del compuesto orgánico (B) a 30 °C se establece en 2500 Pa*s o menos.

[6] El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina descrito en cualquiera de [1] - [5], en el que el compuesto orgánico (B) es un tensioactivo a base de poliéter.

[7] El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina descrito en cualquiera de [1] - [5], en el que el compuesto orgánico (B) es un éster de alcohol inferior o ácido graso inferior.

[8] El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina descrito en cualquiera de [1] - [5], en el que el compuesto orgánico (B) es una resina de uretano.

[9] Un método de fabricación del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina descrito en cualquiera de [1] - [8], que incluye un paso para poner el haz de fibras de carbono en contacto con una dispersión o solución acuosa que contiene la sustancia polimérica orgánica (A) y el compuesto orgánico (B), y un paso para eliminar el disolvente aplicando calor en un rango de 110 °C ~ 180 °C.

[10] Un método para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono, que incluye un paso para abrir el haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina descrito en cualquiera de [1] - [8], seguido de un paso para impregnar el haz de fibras de carbono - al ponerlo en contacto con una resina termoplástica (C) calentada a 180 °C o más.

[11] El método para fabricar anular una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono descrita en [10], en la que la resina termoplástica (C) es al menos una resina seleccionada entre poliolefinas y poliamidas.

[12] Un método para fabricar un cuerpo moldeado de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono, que incluye un paso para calentar a 200 °C o más la composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono obtenida por el método de fabricación descrito en [10] o [11]

Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina y su método de fabricación. El haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido es capaz de lograr la adhesión interfacial con resina termoplástica, así como una excelente procesabilidad al formar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono sin causar una reducción en las características mecánicas de la composición. Además, según la presente invención, se proporciona una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y su cuerpo moldeado usando el haz de fibras de carbono.

Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 es un gráfico que muestra las condiciones de aumento/disminución de la temperatura para el moldeado en autoclave en el Ejemplo 1; y la fig. 2 es una vista esquemática que muestra una trayectoria de hilo del haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina en el Ejemplo 1.

Modo para realizar la invención

A continuación, la presente invención se describe en detalle.

En la presente solicitud, el símbolo "~" significa incluir los números o similares que aparecen antes y después del símbolo.

<Haz de fibras de carbono para refuerzo de resina>

El haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina relacionado con la presente invención se forma adhiriendo una mezcla que contiene una sustancia de polímero orgánico (A) y un compuesto orgánico (B) descritos más adelante sobre un haz de fibras de carbono formado por la convergencia de filamentos múltiples a 0,1~5,0 % en

masa de la masa total del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina. Además, la cantidad adherida de la sustancia de polímero orgánico (A) se establece en 0,1% en masa o más y 0,5% en masa o menos en relación con la masa total del haz de fibras de carbono para la resina

5 <Mezcla>

En la presente invención, la mezcla que se va a adherir a un haz de fibras de carbono (en lo sucesivo también puede denominarse un "agente de apresto") contiene una sustancia de polímero orgánico (A) con un peso molecular promedio en peso de 10.000 o superior y un compuesto orgánico (B) que satisface cualquier tasa de pérdida térmica obtenida por la condición especificada a continuación.

Condición de medida:

15 Bajo una atmósfera de aire, W_0 (masa, unidad: g) de una muestra de prueba se calienta a 20 °C/min. y se prepara una curva de pérdida térmica. Cuando la masa pesada a 150 °C se establece como W_1 (g) y la masa pesada a 200 °C se establece como W_2 (masa, unidad: g), la tasa de pérdida térmica calculada mediante la siguiente fórmula es un 0,8 % de masa o superior.

20
$$(\text{tasa de pérdida térmica (\% masa)}) = [(W_0 - W_2) / W_0] \times 100 - [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100,$$

<Sustancia polimérica orgánica (A)>

En la presente invención, la mezcla adherida a un haz de fibras de carbono (agente de apresto) contiene una sustancia polimérica orgánica (A) con un peso molecular promedio en peso de 10.000 o superior. La sustancia de polímero orgánico (A) ayuda a lograr la adhesión interfacial entre el haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina y una resina termoplástica como la resina de matriz. Teniendo en cuenta la adhesión interfacial, el límite inferior del peso molecular promedio en peso es 10.000. El límite superior del peso molecular promedio en peso no se establece en particular, pero se prefiere que sea 200.000 o inferior, en el que es más fácil dispersar o disolver la sustancia en agua, ya que la sustancia de polímero orgánico (A) se forma en una dispersión o solución acuosa cuando se fabrica un haz de fibras de carbono descrito más tarde para el refuerzo de resina. Se prefiere que el peso molecular promedio en peso sea 12.000~200.000, más preferiblemente 50.000~180.000.

En la presente solicitud, se obtiene un "peso molecular promedio en peso" usando cromatografía de permeación en gel (GPC) y convirtiendo el peso molecular en términos de poliestireno.

La cadena principal de la sustancia polimérica orgánica (A) es donde la unión covalente es continua y más larga en la estructura molecular. Ejemplos de enlaces en la cadena principal de un polímero son enlaces simples carbono-carbono, enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono, enlaces éster, enlaces éter, enlaces uretano, enlaces amida, enlaces imida y similares. Se prefiere que la cadena principal de la sustancia polimérica orgánica (A) en la presente invención esté estructurada con enlaces simples carbono-carbono, considerando la procesabilidad, la estabilidad química y la compatibilidad con diversas resinas de matriz de la sustancia obtenida.

La sustancia polimérica orgánica (A) es la siguiente: poliolefina modificada que tiene una cadena principal en una estructura de enlace simple carbono-carbono; copolímero (met)acrílico; poliamida modificada que tiene una cadena principal en una estructura de enlace amida; poliéster que tiene una cadena principal en una estructura de enlace éster; poliimida que tiene una cadena principal en una estructura de enlace de imida; celulosa modificada que tiene una cadena principal en una estructura de enlace de éter. Desde los puntos de vista de procesabilidad y afinidad por la resina de matriz de un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido, se prefieren los compuestos alifáticos. Además, desde el punto de vista de la adhesión interfacial con el haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina, se prefiere que la sustancia (A) sea al menos un tipo seleccionado entre las poliolefinas modificadas que tienen un grupo ácido en la cadena lateral y polímeros (met)acrílicos. Las siguientes son descripciones de poliolefina modificada con ácido (A1) como un ejemplo preferido de poliolefina modificada con ácido, y copolímero (met)acrílico (A4) como un polímero (met)acrílico preferido.

55 <Poliolefina modificada con ácido (A1)>

La poliolefina modificada con ácido (A1) relacionada con la presente invención se forma para tener una estructura de poliolefina (a1) y un grupo ácido (a2). La estructura de poliolefina (a1) es una subestructura derivada de poliolefina (a1-1) cuando la poliolefina (a1-1) se modifica con ácido (a2-1), y el grupo ácido (a2) es una subestructura derivada de ácido (a2-1)

* Estructura de poliolefina (a1)

La poliolefina (a1-1) de la estructura de poliolefina (a1) no está limitada específicamente, y puede usarse cualquier poliolefina conocida en el campo de las fibras de carbono. Sin embargo, se prefiere que se seleccione apropiadamente de acuerdo con la resina matriz utilizada en una composición de resina termoplástica reforzada con

fibra de carbono. La poliolefina (a1-1) se puede formar con un tipo, o se pueden combinar dos o más tipos.

Por ejemplo, cuando la resina matriz es una resina a base de poliolefina (especialmente una resina a base de polipropileno) que tiene al menos una estructura de poliolefina, un homopolímero de propileno (polipropileno) y un copolímero de propileno y otra olefina excluyendo propileno (propileno-copolímero de olefina) puede usarse para poliolefina (a1-1).

Las olefinas distintas del propileno pueden usarse solas o en una combinación de las mismas. Ejemplos de olefinas distintas del propileno son las α -olefinas (en la presente invención, el etileno es una de las α -olefinas). Ejemplos de α -olefinas son etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, ciclopenteno, ciclohexeno, norbomeno y similares. Entre ellos, se prefiere que las olefinas distintas del propileno sean α -olefinas C2-C6 desde el punto de vista de la solubilidad en un disolvente de resina, y el etileno y el 1-buteno son más preferibles desde el punto de vista de la viscosidad de fusión de la resina.

Cuando se usa un homopolímero de propileno como poliolefina (a1-1), se prefiere usar un polímero de estereobloque de polipropileno que tenga bloques isotácticos y bloques atácticos desde el punto de vista de la solubilidad en un disolvente. Aquí, considerando la procesabilidad que depende del nivel de cristalinidad de un homopolímero de polipropileno y su polipropileno modificado con ácido, se prefiere que la unidad de monómero para bloques isotácticos esté contenida en un rango de 20% en moles \pm 70% en moles con respecto al número molar total de la unidad de monómero para el homopolímero de propileno. Por otro lado, considerando las características mecánicas del haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina, se prefiere que la unidad de monómero para bloques atácticos esté contenida en un rango de 30% en moles \sim 80% en moles con respecto al número molar total del monómero unidad para el homopolímero de propileno. El porcentaje de contenido de cada bloque en el polímero se determina mediante el análisis ^{13}C -RMN.

Además, cuando el copolímero mencionado anteriormente (tal como copolímero de propileno/ α -olefina) se usa como poliolefina (a1-1), se prefiere que el contenido de la unidad de propileno en el copolímero sea 50% en moles o más, más preferiblemente 70% en moles o mayor, en relación con el número molar total de las unidades de monómero en el copolímero desde el punto de vista de la afinidad por la resina de matriz. Sin embargo, el contenido de la unidad de propileno en el copolímero es inferior al 100% en moles. Aquí, el contenido de cada unidad en poliolefina (a1-1) se determina realizando un análisis de RMN.

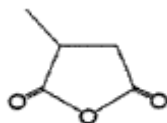
En la presente invención, como se describe anteriormente, se prefiere que la poliolefina (a1-1) sea un de polímero de estereobloque de polipropileno que contenga bloques isotácticos y atácticos, y/o un copolímero de propileno/ α -olefina que contenga la unidad de propileno al 50% en moles o superior en relación con el número molar total de las unidades de monómero en poliolefina (a1-1). Es decir, se prefiere que la poliolefina (a1-1) sea al menos un tipo seleccionado de entre los polímeros de estereobloque de polipropileno que contienen bloques isotácticos y atácticos, y los copolímeros de propileno/ α -olefina que contienen la unidad de propileno al 50% en moles o superior.

* Grupo ácido (a2)

El grupo ácido (a2) no está limitado específicamente, pero se prefiere que sea un grupo derivado de ácido carboxílico o un grupo derivado de anhídrido dicarboxílico. Se forma un grupo derivado de ácido carboxílico a partir del ácido carboxílico obtenido cuando la poliolefina que tiene una estructura de poliolefina se modifica con ácido carboxílico. Se forma un grupo derivado de anhídrido dicarboxílico a partir del anhídrido dicarboxílico obtenido cuando la poliolefina que tiene una estructura de poliolefina se modifica con anhídrido dicarboxílico.

Ejemplos de ácido carboxílico en el grupo derivado de ácido carboxílico son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico y ácido crotónico, medios ésteres o medias amidas de ácidos dicarboxílicos insaturados y similares.

Además, los ejemplos de anhídrido dicarboxílico en el grupo derivado de anhídrido dicarboxílico son anhídrido maleico, anhídrido itacónico y similares. Un ejemplo específico de un grupo derivado de anhídrido dicarboxílico está representado por lo siguiente (grupo derivado de anhídrido maleico).



El grupo ácido (a2) en la poliolefina modificada con ácido (A1) puede ser de un tipo o de múltiples tipos.

Como ejemplos del ácido (a2-1) del grupo ácido (a2), se prefieren el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico y el anhídrido maleico, y el anhídrido maleico es especialmente preferido desde el punto de vista de la

reactividad con la poliolefina (a1-1).

El grupo ácido (a2) también puede ser cualquier grupo ácido distinto del grupo derivado de ácido carboxílico o grupo derivado de anhídrido dicarboxílico. Ejemplos de grupos ácidos distintos del grupo derivado de ácido carboxílico o derivado de anhídrido dicarboxílico son un grupo hidroxilo, grupo sulfo, grupo sulfino, grupo fosfona, grupo tiol, grupo ácido fosfórico y similares.

* Composición de poliolefina modificada con ácido (A1)

La poliolefina modificada con ácido (A1) utilizada en las realizaciones de la presente invención tiene una estructura de poliolefina (a1) y un grupo ácido (a2) en una relación de masa (a1):(a2) de 100:0,1~100:10. En la presente solicitud, el símbolo "~" incluye los valores, proporciones y similares proporcionados antes y después del símbolo. Cuando la relación de masa de la estructura de poliolefina (a1) y el grupo ácido (a2) está en dicho rango, se evita que el contenido de la estructura de poliolefina en la poliolefina modificada con ácido sea significativamente insuficiente en relación con el contenido del grupo ácido. Por consiguiente, la adhesión interfacial entre fibras de carbono y resina termoplástica (C) como la resina de matriz no se reducirá. Además, en la poliolefina modificada con ácido (A1), se prefiere que la relación de masa de la estructura de poliolefina (a1) y el grupo ácido (a2) sea (a1): (a2) = 100:0,5~100:7, desde el mismo punto de vista descrito anteriormente.

Se prefiere que el contenido del grupo ácido (a2) en la poliolefina modificada con ácido (A1) se establezca en 0,1% en masa o más considerando la dispersabilidad de la sustancia polimérica orgánica (A), y en 10% en masa o menos considerando la compatibilidad con la resina de matriz con respecto a la masa total de poliolefina modificada con ácido (A1). En particular, el contenido es más preferido para ser 1~5% en masa. El contenido de cada estructura en la poliolefina modificada con ácido (A) se puede determinar realizando una espectroscopía de absorción infrarroja (espectroscopía IR).

La poliolefina modificada con ácido (A1) puede estructurarse con una estructura de poliolefina (a1) y un grupo ácido (a2). Además, también puede contener una estructura formada por un éster de ácido (met) acrílico (unidad de éster de ácido (met)acrílico) en la molécula.

El contenido y la estructura en la poliolefina modificada con ácido (A1) no están particularmente limitados siempre que se incluyan en la molécula una estructura de poliolefina (a1) y un grupo ácido (a2). Ejemplos de la poliolefina modificada con ácido (A1) son los copolímeros de poliolefina (a1-1) y ácido (a2-1), más específicamente, copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto (copolímeros mediante injerto).

El método para producir poliolefina modificada con ácido (A1) no está limitado específicamente; ejemplos son la poliolefina de amasado en estado fundido (a1-1) que tiene la estructura de poliolefina (a1) y el ácido (a2-1) del grupo ácido (a2), polimerizando esos componentes en una solución de disolvente orgánico, y similares. Cuando se emplean esos métodos, se pueden usar iniciadores de polimerización tales como peróxidos orgánicos y azocompuestos, si corresponde. Alternativamente, la poliolefina modificada con ácido (A1) se puede formar copolimerizando el ácido (a2-1) del grupo ácido (a2) durante el proceso de producción de poliolefina (a1-1).

* Peso molecular promedio en peso de la poliolefina modificada con ácido (A1)

Se prefiere que el peso molecular promedio en peso (Mw) de la poliolefina modificada con ácido (A1), medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) y convertido mediante una curva de calibración de poliestireno estándar, sea 500.000 o inferior, más preferiblemente 200.000 o inferior, desde el punto de vista de proporcionar una excelente capacidad de dispersión para la sustancia de polímero orgánico (A).

Además, se prefiere que el peso molecular promedio en peso (Mw) de la poliolefina modificada con ácido (A1) sea de 10.000 o más. Tal ajuste proporciona una excelente adhesión interfacial entre las fibras de carbono y la matriz de resina termoplástica (es decir, la resina termoplástica (C) contenida en una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono descrita más adelante) y las propiedades convergentes del propio haz de fibras de carbono. Además, cuando se adhiere un agente de apresto sobre fibras de carbono usando dispersión acuosa de resina, es más fácil emulsionar el agente de apresto en la dispersión acuosa de resina, evitando así que el diámetro de partícula en la dispersión acuosa de resina crezca más de lo deseado.

Además, la poliolefina modificada con ácido (A1) puede unirse con un polímero hidrófilo (A2) con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 450 o mayor.

(Polímero hidrófilo (A2))

El polímero hidrófilo (compuesto de polímero hidrófilo) (A2) usado en la presente invención no está limitado a ningún tipo particular a menos que cause una reducción significativa en los efectos de la presente invención. Por ejemplo, puede ser cualquiera de los polímeros sintéticos, polímeros semisintéticos y polímeros naturales. Entre ellos, se prefiere un polímero sintético ya que es más fácil controlar las propiedades hidrofílicas y lograr características

consistentes. Aquí, polímero hidrófilo (A2) significa un compuesto polimérico que tiene un componente insoluble en no más de 1% en masa cuando se disuelve en agua a 25°C a una concentración de 10% en masa. En las realizaciones de la presente invención, se usa un polímero hidrófilo (A2) con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 450 o superior. Cuando el Mw de un polímero hidrófilo es 450 o mayor, la sustancia polimérica orgánica (A) exhibe una excelente estabilidad de la emulsión cuando se emulsiona.

El polímero hidrófilo (A2) relacionado con la presente invención no está limitado a ningún tipo particular siempre que reaccione con la poliolefina modificada con ácido (A1). El polímero hidrófilo (A2) puede contener un grupo reactivo (ejemplos son grupo hidroxilo, grupo epoxi, grupos amino primarios terciarios, grupo isocianato o grupo (met)acrililo).

Ejemplos de un polímero sintético son resinas acrílicas tales como resinas poli(met)acrílicas, resinas de alcohol polivinílico, resinas de polivinilpirrolidona, resinas de polietilenimina y resinas de poliéter. Esos polímeros hidrófilos pueden usarse solos o en una combinación de los mismos. Entre ellos, se prefiere que el polímero hidrófilo sea polieteramina (PEA) ya que la sustancia de polímero orgánico resultante (A) se dispersa fácil y establemente en agua. La polieteramina no está particularmente limitada, siempre que contenga una estructura de poliéter y un grupo amino (cualquiera de los grupos amino primarios a terciarios). Entre ellos, la polieteramina, que tiene un grupo amino primario (-NH₂) como grupo reactivo en cualquiera de los terminales o en ambos terminales de una resina que tiene una estructura de poliéter como su esqueleto principal (cadena principal), es especialmente preferible porque es altamente hidrófila. Ejemplos específicos de polieteramina son metoxipoli (oxietileno/oxipropileno)-2-propilamina y metoxipoli(oxietileno/oxibuteno)-2-propilamina.

Además, considerando la estabilidad de la emulsión de la sustancia polimérica orgánica (A) y la resistencia al agua de las fibras de carbono para el refuerzo de resina, el peso molecular promedio en peso (Mw) de polieteramina, determinado midiendo a través de GPC y usando la curva de calibración de poliestireno estándar, se prefiere que sea 500~3.000.

Ejemplos de polieteramina disponible comercialmente son la serie M y la serie ED de Jeffamine® fabricadas por Huntsman, y se seleccionan apropiadamente.

Se prefiere que la sustancia polimérica orgánica (A) relacionada con la presente invención sea un producto de reacción de la poliolefina modificada con ácido (A1) y el polímero hidrófilo (A2) mencionados anteriormente. Se prefiere que la poliolefina modificada con ácido (A1) y el polímero hidrófilo (A2) estén unidos químicamente en la sustancia polimérica orgánica (A). En ese caso, se prefiere que la poliolefina modificada con ácido (A1) y el polímero hidrófilo (A2) tengan una relación de masa (A1):(A2) de 100:1~100:100. Tal ajuste es capaz de lograr tanto la adhesión interfacial de las fibras de carbono a la resina termoplástica (C) como la dispersión acuosa de la sustancia polimérica orgánica (A). Especialmente, al establecer la relación de masa del polímero hidrófilo (A2) en el límite superior anterior o inferior, la cantidad relativa de poliolefina modificada con ácido (A1) aumenta en la sustancia de polímero orgánico (A). Por consiguiente, incluso con una cantidad menor de sustancia polimérica orgánica (A), la adhesión interfacial a la resina termoplástica (C) se exhibe de forma efectiva.

Además, se prefiere establecer la relación de masa en 100:2~100: 30 desde el mismo punto de vista que el anterior.

En lo anterior, la relación de masa de poliolefina modificada con ácido (A1) y polímero hidrófilo (A2) se determina realizando análisis ¹H-NMR y ¹³C-NMR en la sustancia de polímero orgánico (A) para identificar átomos de hidrógeno y átomos de carbono derivados del polímero hidrófilo.

Se prefiere que la sustancia polimérica orgánica (A) tenga una estructura derivada de poliolefina modificada con ácido (A1) y una estructura derivada de polímero hidrófilo (A2) en una relación de masa específica; sin embargo, cómo y dónde se unen la poliolefina modificada con ácido (A1) y el polímero hidrófilo (A2) en la sustancia de polímero orgánico (A) no están particularmente limitados. Por ejemplo, la forma de enlace puede ser enlace iónico o covalente. Se prefiere que la sustancia polimérica orgánica (A) sea un copolímero de injerto formado cuando el polímero hidrófilo (A2) se une por injerto a la poliolefina modificada con ácido (A1). Si la sustancia de polímero orgánico (A) está configurada para ser un copolímero de injerto, la sustancia polimérica orgánica (A) (una sustancia unida) se fabrica eficientemente al unir la poliolefina modificada con ácido (A1) al polímero hidrófilo (A2).

El método para sintetizar poliolefina modificada con ácido (A1) y polímero hidrófilo (A2) para obtener una sustancia polimérica orgánica (A) no está particularmente limitado, y pueden emplearse diversos métodos de reacción. Por ejemplo, es una opción hacer reaccionar el grupo ácido (a2) de la poliolefina modificada con ácido (A1) y el grupo reactivo del polímero hidrófilo (A2). En tales reacciones, el grupo ácido en la poliolefina modificada con ácido (A1) y un grupo reactivo de polímero hidrófilo (A2) se unen para formar enlaces iónicos o covalentes entre ellos. Ejemplos son la reacción de esterificación entre un grupo carboxilo como grupo ácido y un grupo hidroxilo como grupo reactivo; reacción de apertura de anillo entre un grupo carboxilo como el grupo ácido y un grupo epoxi como el grupo reactivo; reacción de amidación entre un grupo carboxilo como grupo ácido y un grupo amino primario o binario como grupo reactivo; reacción de amonación cuaternaria entre un grupo carboxilo como el grupo ácido y un grupo amino terciario como el grupo reactivo; reacción de uretanización entre un grupo carboxilo como grupo ácido y un

grupo isocianato como grupo reactivo; y similares. Se puede seleccionar una velocidad de reacción de 1~100% para cada reacción; es preferiblemente 10~100%, más preferiblemente 50~100%, considerando la dispersabilidad de la sustancia polimérica orgánica (A). En la presente invención, cuando el ácido (a2-1) del grupo ácido (a2) en la poliolefina modificada con ácido (A1) es un ácido diprótico o su anhídrido, puede reaccionar uno o ambos grupos ácidos del ácido diprótico con polímero hidrofílico (A2).

(pH de la sustancia de polímero orgánico (A))

Cuando la sustancia polimérica orgánica (A) que se va a adherir a haces de fibra de carbono se dispersa para tener una concentración de componente sólido de 30% en masa, se prefiere que el pH de la dispersión de resina acuosa a 25 °C sea 6,0-10,0. Cuando el pH es 6,0 o superior, es más fácil estabilizar la dispersión acuosa de resina de la sustancia polimérica orgánica (A), y la aglomeración es más fácil de suprimir. Cuando el pH es 10,0 o inferior, es más fácil evitar un aumento en la viscosidad de la dispersión de la sustancia polimérica orgánica (A), y se evita fácilmente una disminución en la eficiencia de manejo. Cuando el grupo ácido (a2) se consume en reacciones de poliolefina modificada con ácido (A1) y polímero hidrofílico (A2), y ningún grupo ácido (a2) permanece en la etapa de la sustancia polimérica orgánica (A), el pH anterior generalmente está en un rango de 6,0~10,0. Sin embargo, independientemente de la presencia del grupo ácido (a2) en la etapa de la sustancia polimérica orgánica (A), si el pH anterior no está en un rango de 6,0~10,0, el pH de la sustancia polimérica orgánica (A) a adherirse a los haces de fibra de carbono se prefiere que se ajusten en dicho rango utilizando la siguiente sustancia básica (A3).

* Ajuste del pH de la sustancia de polímero orgánico (A)

En la presente invención, el pH de la dispersión de resina acuosa de la sustancia polimérica orgánica (A) a adherir sobre haces de fibra de carbono se puede ajustar usando una sustancia básica (A3) como se describe anteriormente. A saber, un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina relacionado con la presente invención puede ser un haz al que se adhieren la sustancia de polímero orgánico (A) y la sustancia básica (A3). En tal caso, la sustancia de polímero orgánico (A) y la sustancia básica (A3) pueden formar una sal y luego adherirse a un haz de fibras de carbono, o esas sustancias pueden reaccionar entre sí y luego adherirse al haz de fibra de carbono.

Como se describió anteriormente, cuando no hay un grupo ácido (a2) presente en la etapa de la sustancia polimérica orgánica (A), el pH antes mencionado está normalmente en un rango de 6,0-10,0. En consecuencia, la siguiente es una descripción de un caso en el que el grupo ácido (a2) permanece en la etapa de la sustancia polimérica orgánica (A).

En el caso anterior, el grupo ácido (a2) en la sustancia polimérica orgánica (A) se neutraliza o reacciona con una sustancia básica (A3). Por lo tanto, en la presente invención, la sustancia de polímero orgánico (A), que se neutraliza o reacciona con la sustancia básica (A3), se adhiere a un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina. Se determina que la cantidad de sustancia básica (A3) es tal cantidad, o mayor, que es capaz de neutralizar al menos parte del grupo ácido (a2) que queda en la sustancia de polímero orgánico (A). Durante ese proceso, la cantidad adherida (cantidad añadida) de sustancia básica (A3) se ajusta de modo que cuando la sustancia de polímero orgánico (A) neutralizada o reaccionada con la sustancia básica (A3) se dispersa en agua para preparar una dispersión de resina acuosa a concentración de componente sólido de 30% en masa, el pH de la dispersión acuosa de resina a 25 °C estará en un rango de 6,0-10,0.

* Sustancia básica (A3)

Una sustancia básica (compuesto básico) (A3) no está limitada a ningún tipo específico siempre que sea capaz de ajustar el pH de sustancia polimérica orgánica (A). Ejemplos son las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, amoníaco, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, octilamina, etanolamina, propanolamina, dietanolamina, N, N-dimetiletanolamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina, trietilamina, trietilamina, trietilamina, trietilamina, 2-6 metil-2-amino-propanol, morfina y similares. Entre esas sustancias básicas, se prefiere usar una sustancia básica que tenga un peso molecular de 100 o menos. Usando tal sustancia, es más fácil suprimir la resistencia al agua disminuida causada cuando se desangra la sustancia básica (A3). La sustancia mencionada anteriormente se puede usar sola o en combinación con la misma. En la presente solicitud, el peso molecular de la sustancia básica (A3) se establece como un concepto que incluye un peso de fórmula. Para el hidróxido de sodio o el hidróxido de potasio, que no existen como molécula, el valor expresado en la fórmula se establece como su peso molecular. Además, un polímero hidrofílico (A2) podría considerarse como una sustancia básica (A3), pero dicha sustancia en la presente solicitud se establece como un polímero hidrofílico (A2) en la presente solicitud.

<Copolímero (met)acrílico (A4)>

Un copolímero (met)acrílico (A4) contiene al menos un grupo seleccionado entre grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos amida y grupos poliéter; tiene un doble enlace radicalmente polimerizable; y se obtiene polimerizando un monómero que tiene al menos un grupo seleccionado entre grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos amida y grupos poliéter. Se prefiere que el copolímero (met)acrílico (A4) contenga al menos un grupo seleccionado de entre

grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos amida y grupos poliéter, ya que dicha estructura es capaz de lograr que sea descrita más adelante soluble en agua y/o autoemulsionable propiedades.

Se prefiere que la sustancia polimérica orgánica (A) relacionada con la presente invención sea soluble en agua y/o autoemulsionable. Si la sustancia polimérica orgánica (A) es soluble en agua y/o autoemulsionable, no es necesario agregar un tensioactivo que no contribuya a la adhesión interfacial cuando se prepara una dispersión acuosa o solución de sustancia polimérica orgánica (A) durante un proceso de fabricación de un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina. Por consiguiente, una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono exhibe una adhesión interfacial aún más fuerte entre el haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina y la resina termoplástica (C) como la resina matriz sin disminuir sus características mecánicas.

Ser "autoemulsionable" significa una sustancia que no necesita un tensioactivo para emulsionarse en agua.

Ser "soluble en agua" significa que se pesan 90 gramos de agua y 10 gramos de una sustancia y cuando la sustancia se disuelve en agua a 90 °C para tener una concentración de 10% en masa, la cantidad de componente insoluble es 1% en masa o inferior.

Para proporcionar propiedades solubles en agua y/o autoemulsionables a la sustancia polimérica orgánica (A), el grupo ácido en la estructura molecular se neutraliza mediante una sustancia básica (A3) descrita más tarde, o se introduce un polímero hidrófilo en la estructura molecular. Alternativamente, es una opción para la sustancia polimérica orgánica (A) en sí misma ser un polímero hidrófilo.

Ejemplos de un polímero hidrófilo son resinas acrílicas tales como resinas poli(met)acrílicas, resinas de alcohol polivinílico, resinas de polivinilpirrolidona, resinas de polietilenimina, resinas de poliéter y similares.

La cantidad de sustancia polimérica orgánica (A) que se adhiere a un haz de fibras de carbono es al menos 0,1% en masa de la masa total de un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, considerando la adhesividad exhibida entre el haz de fibras de carbono para refuerzo de resina y la resina de matriz. La cantidad no es mayor que 0,5% en masa, considerando la procesabilidad del haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina.

<Compuesto orgánico (B)>

Además de la sustancia polimérica orgánica (A), la mezcla adherida a un haz de fibras de carbono relacionada con la presente invención contiene un compuesto orgánico (B) que tiene una tasa de pérdida térmica determinada por las condiciones especificadas anteriormente.

Cuando se adhiere a un haz de fibras de carbono relacionado con la presente invención, el compuesto orgánico (B) está presente finamente en cada uno de los filamentos individuales del haz de fibras de carbono. Por lo tanto, si el compuesto orgánico (B) tiene al menos la tasa de pérdida térmica determinada en las condiciones mencionadas anteriormente, la mayor parte del compuesto (B) desaparece por el calor en una configuración de alta temperatura durante el proceso de fabricación de una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono. A saber, el haz de fibras de carbono para refuerzo de resina relacionado con la presente invención exhibe una excelente procesabilidad debido al compuesto orgánico (B) adherido al haz. Además, las propiedades de adhesión interfacial de la sustancia polimérica orgánica (A) para adherir el haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina y la resina termoplástica (C) no está inhibida por el compuesto orgánico (B), ya que no queda compuesto orgánico (B) en la composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono fabricada usando el haz de fibras de carbono de la presente invención. Como resultado, las características mecánicas de la composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono no se reducirán.

Teniendo en cuenta los puntos de vista anteriores, la tasa de pérdida térmica del compuesto orgánico (B) determinada en la condición mencionada anteriormente es al menos 0,8% en masa, más preferiblemente al menos 1% en masa.

No se especifica un límite superior particular para una tasa de pérdida térmica determinada bajo la condición anterior. Sin embargo, para evitar la pérdida térmica en el compuesto orgánico (B) durante un proceso de secado, especialmente en un método descrito más tarde para fabricar haces de fibra de carbono para el refuerzo de resina relacionado con la presente invención, la tasa de pérdida térmica del compuesto orgánico (B) se prefiere que no sea mayor que 2% en masa, más preferiblemente no mayor que 1% en masa, cuando el compuesto orgánico (B) se trata a 100 °C ~ 150 °C en lugar de 150 °C ~ 200 °C en las condiciones anteriores. La siguiente condición determina la tasa de pérdida térmica del compuesto orgánico (B) en un tratamiento realizado a 100 °C ~ 150 °C.

<Determinación de la tasa de pérdida térmica>

En atmósfera de aire, una muestra de prueba W_0 (masa, unidad: g) se calienta a 20 °C/min. y se prepara una curva de pérdida térmica. Luego, la masa medida a 100 °C se establece como W_1 (masa, unidad: g) y la masa medida a 150 °C se establece como W_2 (masa, unidad: g). La tasa de pérdida térmica se calcula mediante la siguiente

fórmula.

$$(\text{tasa de pérdida térmica (\% masa)}) = [(W_0 - W_2) / W_0] \times 100 - [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100$$

5 El compuesto orgánico (B) que tiene características potenciales como anteriormente es un tensioactivo a base de poliéter, un compuesto de éster de alcohol inferior de ácido graso inferior, una resina de uretano. Los ejemplos de un agente tensioactivo basado en poliéter son alquil éter de polioxietileno, alquil éter de polioxialquileno, alquil éter de polioxietileno polioxipropileno, polioxietileno polioxipropileno glicol, polioxietileno polioxipropileno-monobutil-éter, aductos de alquilamina EO, aductos de alquildiamina EO, aductos de alquilamina EOPO, éter de alquilamido, polioxialquileno glicol, alquil glucósido y óxido de amina.

Entre ellos, las sustancias con un peso molecular relativamente bajo tienen más probabilidades de usarse como compuesto orgánico (B). Aquí, "EO" significa un grupo oxietileno, y "PO" significa un grupo oxipropileno.

15 Ejemplos específicos de un compuesto de éster de alcohol inferior de ácido graso inferior son ácidos grasos tales como ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico y ácido adípico; y ésteres de alcoholes alifáticos tales como alcohol metílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol n-octílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol n-decílico, alcohol isodecílico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol octildodecílico, glicerina, etilenglicol y propilenglicol. Entre ellos, las sustancias con un peso molecular relativamente bajo tienen más probabilidades de usarse como compuesto orgánico (B).

Además, se puede usar una resina de uretano formada usando poliéter o poliéster como el polioliol y un grupo aromático o alifático como el isocianato. Especialmente, una resina de uretano que usa poliéter como su polioliol es más probable que se use como compuesto orgánico (B).

Además, para suavizar un haz de fibras de carbono cuando se adhiere, se prefiere que la viscosidad del compuesto orgánico (B) a 30 °C sea de 2500 Pa·s o inferior, más preferiblemente de 1000 Pa·s o incluso inferior. más preferiblemente 100 Pa·s o inferior. Los valores de viscosidad se obtienen utilizando un reómetro o viscosímetro conocido (por ejemplo, un viscosímetro rotacional).

Considerando la procesabilidad de un haz de fibras de carbono, la cantidad de compuesto orgánico (B) es al menos 0,1% en masa, más preferiblemente al menos 0,15% en masa, incluso más preferiblemente al menos 0,2% en masa, en relación con la masa total del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina. Además, la cantidad no es mayor que 5,0%, preferiblemente no mayor que 4,0% en masa, más preferiblemente no mayor que 1,0% en masa, ya que una cantidad superior hará que el compuesto permanezca incluso a altas temperaturas e inhiba la sustancia polimérica orgánica (A) de la adhesión de fibras de carbono para refuerzo de resina y resina de matriz. Específicamente, se prefiere que la cantidad sea 0,1 ~ 4,0% en masa, más preferiblemente 0,15 ~ 3,0% en masa, incluso más preferiblemente 0,2 ~ 1,0% en masa.

<Otros componentes>

El haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina relacionado con la presente invención puede tener otras sustancias (D) además de la sustancia polimérica orgánica (A) y el compuesto orgánico (B) antes mencionados adheridos al haz.

Otras sustancias (D) son resinas epoxídicas, resinas de acetato de vinilo, agentes de acoplamiento de silano, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes niveladores, sustancias básicas para neutralizar la sustancia polimérica orgánica cuando es ácida, y similares. Ejemplos de una sustancia básica son los enumerados anteriormente como sustancia básica (A3).

La sustancia polimérica orgánica (A), el compuesto orgánico (B) y la sustancia (D) pueden adherirse consecutivamente a un haz de fibras de carbono; la sustancia (D) puede adherirse después de adherir una mezcla de sustancia polimérica orgánica (A) y compuesto orgánico (B); o se prepara previamente una dispersión acuosa de resina de cada sustancia y se mezcla para preparar un agente de apresto, y luego la mezcla se puede adherir a un haz de fibras de carbono.

Entre los anteriores, se prefiere preparar de antemano dispersiones acuosas de resina, que luego se mezclan y se adhieren a un haz de fibras de carbono, ya que todos los componentes se adherirán al haz de fibras de carbono de manera homogénea, y es más fácil controlar la cantidad de cada sustancia adherida.

<Proporción de sustancia de polímero orgánico (A) y compuesto orgánico (B)>

La sustancia polimérica orgánica (A) y el compuesto orgánico (B) en un agente de apresto (mezcla) relacionado con la presente invención tienen una relación de masa [masa de la sustancia polimérica orgánica (A)]:[masa del compuesto orgánico (B)] de 8,5:1,5~2:8. A una relación de masa en dicho intervalo, la sustancia polimérica orgánica

(A) exhibe propiedades de adhesión interfacial entre las fibras de carbono y la resina termoplástica (C) (en lo sucesivo también puede denominarse "resina matriz"), mientras que el compuesto orgánico (B) mejora la procesabilidad de los haces de fibra de carbono. Además, dicha relación reduce la cantidad de compuesto orgánico (B) que queda cuando se forma una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono descrita posteriormente. Por las mismas razones que anteriormente, una relación más preferible está en un rango de 7,5: 2,5-3: 7, incluso más preferiblemente 7: 3~4: 6.

<Cantidad de mezcla adherida>

La cantidad de agente de apresto (mezcla) adherida a un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina (la cantidad contenida en el haz) puede establecerse de acuerdo con un método de moldeo de un material compuesto objetivo o sus propósitos de uso. Se establece en 0,1% en masa ~5,0% en masa con respecto a la masa total de un haz de fibras de carbono y la mezcla (es decir, la masa de un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina). Cuando la cantidad de agente de apresto adherido está en un rango de 0,1% en masa \pm 5,0% en masa, se logra la convergencia apropiada en el haz de fibras de carbono. Por consiguiente, la mezcla es capaz de proporcionar procesabilidad durante el proceso de moldeo y adhesión interfacial entre el haz de fibras de carbono y la resina termoplástica (C) (resina de matriz) en una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono. Además, desde el punto de vista anterior, se prefiere que la cantidad de agente de apresto adherido sea 0,15% en masa ~1,8% en masa, más preferiblemente 0,2% en masa ~1,0% en masa, en relación con la masa total del haz de fibras de carbono y la mezcla. La cantidad de agente de apresto (mezcla) adherida al haz de fibras de carbono relacionado con la presente invención se determina comparando la masa de un haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina y la masa del haz después de que se retira el agente de apresto. Para eliminar un agente de apresto, el polímero puede descomponerse térmicamente a alta temperatura, o el polímero se disuelve en un disolvente.

En la mezcla adherida a un haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina relacionado con la presente invención, se prefiere que la sustancia polimérica orgánica (a) sea poliolefina modificada con ácido o polímero (met)acrílico, mientras que el compuesto orgánico (B) es al menos un compuesto seleccionado entre los tensioactivos a base de poliéter, ésteres de alcoholes bajos de ácidos grasos bajos y resinas de uretano.

En la mezcla adherida a un haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina relacionada con la presente invención, se prefiere que la sustancia polimérica orgánica (A) sea un copolímero de propileno-buteno modificado con anhídrido maleico, o un polímero (met)acrílico obtenido de hidroxietil acrilamida y ácido acrílico, mientras que el compuesto orgánico (B) es al menos un compuesto seleccionado entre polioxietilen polioxipropilen monobutil éter, polioxietilen polioxipropilen alquil éter y polioxietilen alquil éter.

<Haz de fibras de carbono>

Un haz de fibras de carbono que se adhiere a la mezcla como agente de apresto no está particularmente limitado y puede ser cualquier haz de fibras de carbono conocido en el campo de la fibra de carbono. Un haz normal de fibras de carbono se estructura agrupando 1.000~150.000 filamentos con un diámetro promedio de 5 μ m~15 μ m. Aquí, se puede calcular un diámetro promedio R (μ m) utilizando la fórmula a continuación y estableciendo el número de filamentos en un haz como "N", peso base (peso por unidad de longitud) como "M" (g/m), densidad "p" (g/cm³) cuando se supone que la sección transversal perpendicular al eje de la fibra de un filamento es un círculo.

$$R = 2000 \sqrt{\frac{M}{\pi \rho N}}$$

Los filamentos de un haz de fibras de carbono se producen a partir de polímeros de acrilonitrilo (polímeros a base de PAN), brea, rayón, lignina o similares a base de petróleo o carbón cuando esos materiales se convierten en fibras y se carbonizan. Se prefieren las fibras de carbono basadas en PAN hechas de polímeros a base de PAN debido a su excelente productividad a escala industrial y características mecánicas. Un polímero a base de PAN es suficiente si contiene una unidad de acrilonitrilo en su estructura molecular, y pueden ser homopolímeros de acrilonitrilo o un copolímero de acrilonitrilo y otros monómeros (como el ácido metacrílico). La relación de contenido de una unidad de acrilonitrilo y otra unidad de monómero en un copolímero puede establecerse adecuadamente de acuerdo con las características de un haz de fibras de carbono objetivo.

Los filamentos de un haz de fibras de carbono antes de que se adhiera la mezcla (agente de apresto) pueden tener arrugas en la superficie. Una arruga superficial de un filamento significa una superficie rugosa que muestra una longitud de 1 μ m o más en cierta dirección. La dirección de las arrugas no está específicamente limitada, y puede ser paralela, perpendicular o angular al eje de la fibra.

Entre los anteriores, se prefiere que se forme un haz de fibras de carbono sin una mezcla de polímeros adherida al agrupar filamentos que tengan múltiples arrugas superficiales como las siguientes: en una región de una longitud

- circunferencial de 2 μm multiplicada por un eje de fibra longitud de 1 μm , en otras palabras, en una región plana de un filamento dividido por una longitud circunferencial de 2 μm y una longitud del eje de fibra de 1 μm , la diferencia de altura entre las partes más alta y más baja de una arruga es de 40 nm o mayor. Además, se prefiere que la diferencia de altura entre las porciones más altas y más bajas de una arruga sea no más del 10% del diámetro promedio de un filamento desde el punto de vista de estabilizar el proceso de fabricación de un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina. En particular, se prefiere que la diferencia de altura no sea superior a 1,5 μm . Ejemplos de haces de fibra de carbono que satisfacen tales condiciones son TR 50S, TR 30S, TRH 50, TRW 40 y MR 60H (nombres de productos) fabricados por Mitsubishi Rayon, Co., Ltd.
- 5
- 10 Cuando se miden las arrugas anteriores, se puede seleccionar cualquier región plana de la superficie de fibra de carbono. Cualquier porción de una superficie de fibra de carbono se puede recoger para medir.
- Se puede carbonizar un haz de fibras de carbono antes del tratamiento de apresto usando la mezcla anterior. Alternativamente, un haz de fibras de carbono puede someterse a un tratamiento de oxidación electrolítica para introducir un grupo funcional que contiene oxígeno (por ejemplo, grupo carboxilo) en su superficie, o puede proporcionarse otro agente de apresto (agente de apresto previo).
- 15
- <Método para la fabricación de haces de fibras de carbono para refuerzo de resina>
- 20 Se obtiene un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina relacionado con la presente invención adhiriendo la mezcla anterior como agente de apresto sobre un haz de fibras de carbono.
- El método para aplicar un agente de apresto no está limitado específicamente; por ejemplo, un método preferido es preparar una dispersión o solución de la mezcla anterior (en lo sucesivo también se puede denominar "líquido de apresto"), y luego poner un haz de fibras de carbono en contacto con el líquido (en lo sucesivo también se puede denominar como "tratamiento de apresto"). Aquí, una dispersión significa un líquido en el que el agente de apresto se homogeneiza en un disolvente como partículas finas. Ejemplos de un disolvente para formar una solución o dispersión son agua, etanol, acetona y alcohol isopropílico, que se usan solos o en combinación. Se prefiere que el agua esté contenida a 50% en masa o mayor. La concentración del agente de apresto en un líquido de apresto puede seleccionarse de manera apropiada según el estado o tipo de un haz de fibras de carbono antes de aplicar un agente de apresto y un proceso para aplicar un agente de apresto. Más específicamente, se lleva a cabo un método de rodillo táctil sumergiendo parte de un rodillo en un líquido de apresto para transferir el líquido a la superficie, y haciendo que un haz de fibras de carbono haga contacto con el rodillo; y un método de inmersión se lleva a cabo sumergiendo un haz de fibras de carbono directamente en un líquido de apresto. La cantidad de un agente de apresto aplicado en un haz de fibras de carbono se puede ajustar modificando la concentración de la mezcla en un líquido de apresto o exprimiendo el líquido. Se prefiere más un líquido de apresto que una dispersión o solución acuosa teniendo en cuenta la facilidad de gestión del proceso y la seguridad. El método para preparar un líquido de apresto no está limitado específicamente. Por ejemplo, la sustancia polimérica orgánica (A) y el compuesto orgánico (B) pueden convertirse en una dispersión o solución acuosa y luego mezclarse, o la sustancia polimérica orgánica (A) y el compuesto orgánico (B) pueden mezclarse primero y luego hacerse en una dispersión o solución acuosa. Para preparar una dispersión acuosa, por ejemplo, la sustancia polimérica orgánica (A) y/o el compuesto orgánico (B) se agregan al agua, se calientan a una temperatura igual o superior al punto de fusión de las sustancias, se agitan bajo condiciones de alta fuerza de cizallamiento, y enfriado
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45 Después del tratamiento de apresto, se prefiere el tratamiento de secado para eliminar el disolvente. Se puede llevar a cabo un proceso de secado utilizando un secador de aire caliente, un secador con calentador de paneles, un horno de mufla, un secador de rodillos o similar. Para realizar el secado por calor, un haz de fibras de carbono con un líquido de apresto aplicado se pasa continuamente a través de un secador, y un haz de fibras de carbono con un líquido de apresto aplicado se envuelve en miembros tubulares, que luego se secan por lotes utilizando un secador de aire caliente o secador de paneles. Se prefiere que el proceso de secado se realice continuamente para que el tratamiento térmico se realice de manera uniforme.
- 50
- Para llevar a cabo de manera eficiente un proceso de tratamiento de secado y para evitar la pérdida térmica del compuesto orgánico (B), la temperatura para el tratamiento de secado es de 110 °C a 180 °C, más preferiblemente de 120 °C a 170 °C.
- 55
- Se prefiere que la duración del tratamiento de secado sea de 2 segundos a 10 minutos, más preferiblemente de 5 segundos a 5 minutos, desde los mismos puntos de vista anteriores.
- 60 <Composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono>
- Una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono relacionada con la presente invención se prepara usando un haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina de la presente invención y empleando un método de producción descrito más adelante.
- 65 <Método para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono>

Se prefiere usar un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina relacionado con la presente invención para preparar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono.

5 La composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono preparada usando un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina puede tener formas conocidas tales como compuestos de fibra corta, gránulos de fibra larga, esterillas aleatorias, compuestos de moldeo a granel y preimpregnado reforzado unidireccional. Se prefiere emplear una forma que permita que los haces de fibra de carbono se alimenten continuamente sin intervalos durante el proceso de producción.

10 Para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono impregnando resina termoplástica (C) en un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, la resina termoplástica (C) se disuelve en un disolvente y se impregna en el haz de fibras de carbono; la resina termoplástica (C) se convierte en polvo y se impregna en el haz de fibras de carbono; la resina termoplástica (C) se funde e impregna en el haz de fibras de carbono; o similar.

15 Considerando el compuesto orgánico (B) aplicado sobre el haz de fibras de carbono y luego retirado, se prefiere un método para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono usando el haz de fibras de carbono para el refuerzo de resina relacionado con la presente invención que incluya un paso de la siguiente manera: después de abrir un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, realice un paso de impregnación poniendo en contacto la resina termoplástica (C) con el haz y luego calentándola a 180 °C o más, o poniendo la resina termoplástica (C) calentada a 180 °C o más en contacto con el haz. Se prefiere más el método para incluir una etapa de impregnación poniendo en contacto la resina termoplástica (C) con el haz y luego calentando a 200 °C o más, o poniendo la resina termoplástica (C) calentada a 200 °C o más en contacto con el haz.

20 El límite superior de la temperatura para aplicar calor es diferente para cada resina termoplástica, pero generalmente es una temperatura a la cual la resina termoplástica se descompone en un corto período de tiempo.

Aquí, el término "apertura de fibra" significa aumentar el ancho de un haz de fibras raspando sobre una superficie sólida, exposición al flujo de aire y contacto con material sólido oscilante.

30 <Resina termoplástica (C)>

Los ejemplos de resina termoplástica (C) que se utilizarán para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono usando un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina relacionado con la presente invención son: poliolefinas tales como copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polipropileno, polipropileno modificado con ácido maleico, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliestireno y sulfuro de polifenileno; poliamidas tales como nylon 6 y nylon 66; poliacetales; policarbonatos; polieterimidias; polietersulfonas; poliéter cetonas; polieteretercetonas; y similares. Entre ellos, se prefiere seleccionar la resina termoplástica (C) entre poliolefinas o poliamidas desde el punto de vista de las características mecánicas, las propiedades térmicas y la masa de la resina.

En una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono, se prefiere que el contenido de resina termoplástica (C) sea 5~90% en masa, más preferiblemente 10~80% en masa con respecto a la masa total de la fibra de carbono-composición de resina termoplástica reforzada.

45 <Método para fabricar cuerpo moldeado>

Una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono obtenida por el método de fabricación relacionado con la presente invención es capaz de formar un cuerpo moldeado de cualquier forma deseada (en lo sucesivo también puede denominarse "cuerpo moldeado con resina termoplástica reforzada con fibra de carbono") empleando un método de moldeo conocido. En particular, se prefiere que el proceso de fabricación incluya una etapa para calentar a una temperatura a la que se ablanda la resina termoplástica.

Para eliminar completamente el compuesto orgánico (B) derivado de un agente de apresto, al moldear una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono obtenida por el método de fabricación relacionado con la presente invención, se prefiere incluir una etapa para calentar la composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono a 200 °C o más. Más específicamente, se prefiere calentar la composición a 220 °C o más, más preferiblemente a 250 °C o más. El límite superior de la temperatura de calentamiento suele ser una temperatura a la que la resina termoplástica se descompone en un corto período de tiempo. Difiere según la resina termoplástica, pero generalmente es de 400 °C o inferior. El tiempo de calentamiento apropiado se selecciona de acuerdo con el método de moldeo.

El cuerpo moldeado obtenido por el método de fabricación relacionado con la presente invención exhibe excelentes características mecánicas y se produce económicamente con alta productividad.

El cuerpo moldeado obtenido por el método de fabricación relacionado con la presente invención se usa en diversas

aplicaciones tales como carcasas electrónicas, piezas de automóviles y piezas de máquinas industriales.

Ejemplos

5 La presente invención se describe con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

[Ejemplo de fabricación 1: preparación de dispersión acuosa de resina de copolímero de propileno modificado con anhídrido maleico (A-1)]

10 Usando un súper mezclador, se mezclaron en seco 200 kg de un copolímero de propileno-buteno (correspondiente a la poliolefina (al-1)) polimerizado por un catalizador de metaloceno, Tafmer® XM-7070 (nombre del producto, fabricado por Mitsui Chemical Corporation, punto de fusión: 75 °C, contenido de la unidad de propileno: 74% en moles, peso molecular promedio en peso [Mw]: 240.000 (en términos de polipropileno), distribución de peso molecular [Mw/Mn]: 2,2) y 5 kg de anhídrido maleico (MAH) (correspondiente al ácido (a2-1)). Luego, utilizando una extrusora de doble tornillo (nombre del producto TEX54αII, fabricado por Japan Steel Works, Ltd.), se alimentó Perbutyl® I (iniciador de polimerización, fabricado por NOF Corporation) a 1 parte en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de propileno-buteno mediante el uso de una bomba de tubería mientras la mezcla se amasaba en condiciones establecidas para tener una temperatura de 200 °C en el cilindro en la sección de amasado, una velocidad de tornillo de 125 rpm y una cantidad de descarga de 80 kg/h. En consecuencia, se obtiene un precursor de copolímero de propileno-buteno modificado con anhídrido maleico en forma de gránulos.

La velocidad de injerto del grupo de anhídrido maleico en el precursor de copolímero de propileno-buteno modificado con anhídrido maleico es 0,8% en masa (0,08 mmol/g como grupo de anhídrido maleico, 0,16 mmol/g como grupo de ácido carboxílico). El peso molecular promedio de peso[Mw] (en términos de poliestireno) del precursor fue 156,000, y el peso molecular promedio en número [Mn] fue de 84.000.

En un matraz de vidrio equipado con un condensador de reflujo, termómetro y agitador, se colocaron 100 gramos del precursor de copolímero de propileno-buteno modificado con anhídrido maleico y 50 gramos de tolueno, y el aire del recipiente se purgó usando un gas nitrógeno. Luego, la temperatura se elevó a 110 °C para fundir el precursor. A continuación, se añadieron 6,0 gramos de anhídrido maleico y 2,0 gramos de Perbutyl® I, y la mezcla se mantuvo agitada durante 7 horas a la misma temperatura (110 °C) para llevar a cabo las reacciones. Después de completar las reacciones, se añadieron 92 gramos de tolueno para diluir la mezcla de reacción. Luego, se añadieron 750 gramos de agua a 70°C y se agitó durante 30 minutos. Después de dejar la mezcla en reposo durante 30 minutos, se extrajo la fase acuosa separada. Se preparó una solución disolviendo 5 gramos (5 mmol: equivalente de 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de propileno-buteno modificado con anhídrido maleico) de Jeffamine® M-1000, fabricado por Huntsman Corporation (metoxipoli(oxietileno/oxipropileno)-2-propilamina (peso molecular promedio en peso [Mw]: 1000) en 50 gramos de isopropanol (IPA). Luego, en la solución de fase acuosa, la solución se dejó caer como un polímero hidrófilo (A2) y se hizo reaccionar a 70 °C durante una hora. En consecuencia, se obtuvo un polímero líquido (producto de reacción) correspondiente a la sustancia polimérica orgánica (A).

A continuación, se disolvieron 6,4 gramos (6,4 mmol: equivalente de 1,0% en masa con respecto al copolímero de propileno-buteno modificado con anhídrido maleico) de dimetiletanol (DMEA) como sustancia básica (A3) en 120 gramos de agua destilada y 140 gramos de IPA, y luego se agregó al polímero líquido.

Luego, a una temperatura constante de 70°C, la mezcla se mantuvo agitada mientras se vertían 155 gramos de agua. El tolueno y el IPA se eliminaron a presión reducida para obtener una dispersión blanca opaca de resina acuosa (A-1) con una concentración sólida de resina (polímero) al 30% en masa. Usando Microtrac UPA (modelo 9340, tipo de lote, método dinámico de dispersión de luz), fabricado por Nikkiso Co., Ltd., se midieron tamaños de partículas acumulativas en volumen de la dispersión de resina acuosa a partir de partículas más pequeñas. Los resultados fueron un diámetro de 0,10 μm para 50% de partículas acumulativas, y un diámetro de 0,18 μm para 90% de partículas acumulativas. El pH de la dispersión acuosa de resina a 25 °C fue de 8,2. La resina acuosa era autoemulsionable ya que se obtuvo una dispersión acuosa sin añadir un emulsionante externo al polímero.

Se añadió acetona al líquido copolímero de propileno-buteno modificado con anhídrido maleico antes de la reacción con el polímero hidrófilo (A2), y el copolímero precipitado se filtró. Luego, el copolímero se extrajo adicionalmente con acetona. Cuando el copolímero se secó a presión reducida, se obtuvo polvo opaco de copolímero modificado (poliolefina modificada con ácido). Como resultado del análisis del espectro de absorción infrarroja del copolímero, se encontró que la tasa de injerto del grupo de anhídrido maleico era del 3,0% en masa (0,30 mmol/g). El peso molecular promedio en peso (en términos de poliestireno) [Mw] fue 140.000.

[Ejemplo de fabricación 2: preparación de la solución de polímero acrílico (A-2)]

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, embudo, termómetro, tubo de introducción de gas nitrógeno y agitador, se alimentaron 147 partes en masa de etanol, mientras que una mezcla de monómero, que contenía 86 partes en masa de hidroxietilacrilamida, 14 partes en masa de ácido acrílico y 50 partes en masa de

etanol se introdujeron en el embudo de goteo. El recipiente de reacción se purgó con gas nitrógeno y se calentó a 80 °C. A continuación, se añadieron al recipiente 0,2 partes en masa de dimetil 2,2-azobis(propionato de 2-metilo) (V-601, fabricado por Wako Chemical Industries, Ltd.) y 3 partes en masa de etanol, y la mezcla de monómeros disminuyó en 4 horas. La reacción se llevó a cabo durante 6 horas después de que se completó el goteo. A la mezcla de reacción, se añadieron 750 partes en masa de agua y se enfrió. Luego, se colocaron 31,1 partes en masa de una solución de NaOH al 25% y 20 partes en masa de agua en el recipiente para neutralizar el ácido acrílico. La presión se ajustó a 350 Torr y se destiló el etanol, y luego se añadió agua para tener una concentración sólida del 30%. Para ajustar el pH, se añadieron 2,6 partes de una solución de ácido cítrico al 50% y se obtuvo una solución de polímero acrílico (A-2).

El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero acrílico (A-2) fue 11.700. El peso molecular promedio en peso se determinó usando cromatografía de permeación en gel (instrumentos: SC8010, SD8022, RI8020, CO8011, PS8010, hecho por Tosoh Corporation; columna: Wakopak (Wakobeads G-50), hecho por Wako Chemical; disolvente de desarrollo: agua/metanol/ácido acético/acetato de sodio = 6/4/0,3/0,41; sustancia estándar = poliestireno).

[Ejemplo de fabricación 3: preparación del líquido compuesto orgánico (B-1)]

Se preparó un líquido compuesto orgánico (B-1) que tenía una concentración de composición de resina de 100% en masa mezclando/fundiendo 65 partes en masa de Leosolb 703B (monobutiléter de polioxietilen-polioxipropileno, fabricado por Lion Specialty Chemicals Co., Ltd.) , 15 partes en masa de Lionol L-535 (polioxietilenpolioxipropileno alquiléter, fabricado por Lion Specialty Chemicals) y 25 partes en masa de Leocol SC-50 (polioxietilen alquiléter, fabricado por Lion Specialty Chemicals).

[Ejemplo 4: preparación del líquido compuesto orgánico (B-2)]

Se preparó un líquido de compuesto orgánico (B-2) que tenía una concentración final de composición de resina del 70% en masa mediante la adición de una mezcla de 50 partes en masa de óxido de etileno de 60 mol de aducto de bisfenol A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.) y 50 partes en masa de óxido de etileno, de 30 mol de aducto de bisfenol A (Matsumoto Yushi-Seiyaku) a un agua desionizada y agitado.

[Ejemplo de fabricación 5: Preparación de la composición de resina que contiene polipropileno modificado con ácido maleico (C-1)]

Utilizando una extrusora de doble tornillo ventilado (TEX30SST-42BW-7V, fabricado por Japan Steel Works), 75 partes en masa de resina de polipropileno sin modificar (nombre del producto: Novatec® SA06GA, fabricado por Japan Polypropylene Corporation) y 25 partes por la masa de resina de polipropileno modificado con ácido maleico (nombre del producto: Modic P958V, fabricado por Mitsubishi Chemical) se amasó por fusión en condiciones de temperatura del cilindro: 180~200 °C, velocidad del tornillo: 200 rpm y velocidad de extrusión: 15 kg/h. La hebra se enfrió con agua y se convirtió en gránulos mediante un granulador. En consecuencia, se obtuvo la composición de resina que contiene polipropileno modificado con ácido maleico (C-1).

[Ejemplo de fabricación 6: preparación del compuesto orgánico (B-3) líquido]

Utilizando un mezclador (nombre del producto: Hivis Disper Mix, especificación homomixer, modelo: 3D-5, fabricado por Tokushu Kika Kogyo KK), 36 partes en masa de éster 2-etilhexílico de ácido esteárico (Exceparl EH-S, fabricado por Kao Corporation), se mezclaron 4 partes en masa de un tensioactivo no iónico, Pluronic F88 (nombre del producto, fabricado por BASF) y 60 partes en masa de agua de intercambio iónico. En consecuencia, se obtuvo el compuesto orgánico (B-3) líquido con una concentración de composición de resina del 40% en masa.

<Evaluación 1: Características de pirólisis del Compuesto Orgánico (B)>

La tasa de pérdida térmica 1 de cada compuesto orgánico (B) usado en los ejemplos a continuación se evaluó de la siguiente manera: Bajo ambiente de aire, el compuesto orgánico (B) se secó a 70 °C durante 12 horas para eliminar la humedad. Luego, 5 gramos (= W₀) del contenido sólido obtenido después de la eliminación de la humedad se colocó en un recipiente cilíndrico (diámetro inferior de 50 mm, altura de 10 mm), y el tratamiento térmico se realizó a 200 °C durante 10 minutos en un flujo de aire de 50 L (volumen a 25 °C bajo 1 presión atmosférica)/min., utilizando un horno de mufla (nombre del producto: FP410, fabricado por Yamato Scientific Co., Ltd.). Después del tratamiento térmico, se midió el contenido sólido y se ajustó como W₁. La tasa de pérdida térmica se calculó mediante la siguiente fórmula.

$$(tasa\ de\ pérdida\ térmica\ 1\ (\% \text{ masa})) = [(5 - W_1) / 5] \times 100$$

La tasa de pérdida térmica 1 de cada compuesto orgánico (B) se muestra en la Tabla 1.

<Evaluaciones 2, 3: Características de pirólisis del Compuesto orgánico (B)>

ES 2 751 918 T3

Las tasas de pérdida térmica 2 y 3 de cada compuesto orgánico (B) usado en los ejemplos a continuación se evaluaron de la siguiente manera: Bajo ambiente de aire, el compuesto orgánico (B) se secó a 70°C durante 12 horas para eliminar la humedad. Luego, se colocaron aproximadamente 10 miligramos del contenido sólido obtenido después de la eliminación de la humedad en un instrumento de análisis de pirólisis (TG/DTA 6200, fabricado por SII NanoTechnology Inc.), y se obtuvo una curva de pérdida térmica elevando la temperatura a una velocidad de 20 °C/min. en un flujo de aire de 200 ml (volumen a 25 °C bajo 1 presión atmosférica)/min. Se midieron W_0 (g) antes del aumento de temperatura, W_1 (g) a 100 °C, W_2 (g) a 150 °C y W_3 (g) a 200 °C. Las tasas de pérdida térmica se calcularon mediante las siguientes fórmulas.

$$\text{(tasa de pérdida térmica 2 (\% masa))} = [(W_0 - W_3) / W_0] \times 100 - [(W_0 - W_2) / W_0] \times 100$$

$$\text{(tasa de pérdida térmica 3 (\% masa))} = [(W_0 - W_2) / W_0] \times 100 - [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100$$

Las tasas de pérdida térmica 2 y 3 de cada compuesto orgánico (B) se muestran en la Tabla 1.

<Determinación de la viscosidad del compuesto orgánico (B)>

La viscosidad de cada compuesto orgánico (B) usado en los ejemplos a continuación se determinó como sigue.

Bajo atmósfera de aire, el compuesto orgánico (B) se secó a 70 °C durante 12 horas para eliminar la humedad. Luego, utilizando un reómetro (AR-G2, fabricado por TA Instruments), se midió la viscosidad a 30 °C del contenido sólido obtenido después de la eliminación de la humedad en condiciones de presión: 300 Pa, y velocidad angular: 10 rad/s .

La viscosidad de cada compuesto orgánico (B) usado en los ejemplos se muestra en la Tabla 1. Usando la técnica anterior, es difícil determinar una viscosidad de 10000 Pa*s o mayor.

(Ejemplo 1)

Un haz de fibras de carbono sin agente de apresto (nombre del producto: Pyrofil® TR 50S15L, fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd., número de filamentos: 15000, resistencia del filamento: 5000 MPa, módulo elástico del filamento: 242 GPa) se sumergió en una dispersión acuosa preparada mezclando una dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y un compuesto orgánico (B-1) líquido obtenido en el Ejemplo de fabricación 3 para tener una relación de masa de contenido sólido de 5:5, y ajustando la concentración de contenido sólido total para que sea 2,0% en masa. El haz de fibras de carbono se pasó a través de un rodillo de presión. El haz de fibras de carbono se secó haciendo contacto durante 10 segundos con un rodillo de calentamiento que tenía una temperatura superficial de 150 °C. En consecuencia, se obtuvo un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido (haz de fibras de carbono para refuerzo de resina).

<Medición del contenido del agente de apresto>

Se tomaron muestras de aproximadamente 2 gramos del haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido (haz de fibras de carbono para refuerzo de resina) para medir el peso (W_2). Luego, el haz de fibras de carbono para refuerzo de resina se dejó en reposo durante 15 minutos en un horno de mufla de 450 °C (nombre del producto: FP410, fabricado por Yamato Scientific) en un flujo de gas nitrógeno de 50 L (volumen a 25 °C bajo 1 presión atmosférica)/min. para que el agente de apresto se descomponga completamente por calor. Luego, el haz de fibras de carbono se transfirió a un recipiente en un flujo de gas nitrógeno de 20 l (volumen a 25 °C bajo 1 presión atmosférica)/min. y se enfrió durante 15 minutos. El haz de fibras de carbono se pesó (W_3), y el contenido del agente de apresto en el haz de fibras de carbono con el agente de apresto adherido se determinó mediante la siguiente fórmula.

$$\text{(contenido de agente de apresto (\% masa))} = [(W_2 - W_3) / W_2] \times 100$$

<Preparación de composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y medición de propiedades físicas>

(Preparación de lámina de fibra de carbono y preimpregnado)

Usando una trayectoria de hilo mostrada en la FIG. 2, el haz de fibras de carbono para refuerzo de resina se raspó a través de barras de 45 mm de diámetro con un acabado satinado de cromado duro # 200 y fue enrollado en un tambor con una longitud circunferencial de 2 metros hasta que se produjo una lámina de fibra de carbono unidireccional con un peso de base de fibra de carbono (FAW: masa por unidad de área) de 145 g/m² para tener un ancho de 300 mm. La tensión del haz de fibras de carbono antes de hacer contacto con las barras de acabado satinado se ajustó a 2,0 N por 1 gramo del peso base del haz de fibras de carbono.

Se ejerció una tensión adecuada sobre la lámina de fibra de carbono, y ambas superficies de la lámina de fibra de carbono se intercalaron consecutivamente por una película de resina de polipropileno no modificada de 40 µm de espesor (Novatec® SA06GA, fabricada por Japan Polypropylene Corporation), una película de fluororesina (nombre del producto: película de Nitoflon 970-4UL, hecha por Nitto Denko Corporation) y una placa de aluminio. El laminado se presionó mediante un dispositivo de prensado de dos etapas de calentamiento/enfriamiento para ejercer 20 kPa sobre una prensa de calentamiento a 230~240 °C durante 5 minutos y 20 kPa en una prensa de enfriamiento durante 5 minutos. Por consiguiente, se preparó un preimpregnado semi-impregnado (lámina reforzada con fibra continua) para tener las fibras de carbono alineadas en una orientación unidireccional (UD). El peso base (TAW) del preimpregnado fue de 218 g/m².

(Moldeado de placa de material de compuesto de fibra de carbono unidireccional (12 capas))

El preimpregnado unidireccional se cortó en una longitud de 150 mm (longitud en una dirección de cero grados (dirección paralela al eje de la fibra de carbono)) X un ancho de 150 mm (ancho en una dirección de 90 grados (dirección perpendicular al eje de fibra de fibra de carbono)). Luego, se laminaron 12 láminas de preimpregnado unidireccional cortado con patrón para alinearse en una dirección de cero grados (laminado de 12 capas). Después de llevar a cabo el envasado al vacío en el preimpregnado, el laminado se sometió a moldeado en autoclave bajo una presión atmosférica de nitrógeno de 0,7 MPa y temperaturas elevadas mostradas en la FIG. 1. En consecuencia, se obtuvo una placa moldeada de aproximadamente 2 mm de espesor de compuesto de fibra de carbono unidireccional.

(Prueba de flexión de 90 grados)

La placa moldeada de compuesto de fibra de carbono unidireccional se cortó con un cortador de diamante húmedo en una longitud de 60 mm (longitud en una dirección de 90 grados) X un ancho de 12,7 mm (ancho en una dirección de 10 grados) para preparar una pieza de prueba. Utilizando una máquina de prueba universal (nombre del producto: Instron 5565, fabricado por Instron Corporation) y un software de análisis (nombre del producto: Bluehill), se realizó una prueba de flexión de tres puntos en la pieza de prueba de acuerdo con ASTM D790 (penetrador R = 5,0, L/D = 16), y se calculó la resistencia a la flexión de 90 grados.

Aquí, la resistencia a la flexión de 90 grados de una placa moldeada de compuesto de fibra de carbono unidireccional fue un índice para mostrar la adhesión interfacial entre la resina de matriz y el haz de fibras de carbono. También es un índice de propiedades mecánicas.

(Ejemplo 2)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1, excepto que la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y el líquido del compuesto orgánico (B-1) obtenido en el Ejemplo de fabricación 3 se mezcló para tener una relación de masa de contenido sólido de 8:2.

(Ejemplo 3)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1, excepto que una película de 40 µm de espesor de resina de polipropileno no modificado (Novatec® SA06GA, hecho por Japan Polypropylene Corporation) se reemplazó con una película de resina de 40 µm de espesor preparada en el Ejemplo de fabricación 5 cuando se formó una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono.

(Ejemplo 4)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1, excepto por lo siguiente: en lugar de mezclar la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y el líquido del compuesto orgánico (B-1) obtenido en el Ejemplo de fabricación 3 para tener una relación de masa de contenido sólido de 5:5, la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y el compuesto orgánico (B-3) líquido obtenido en el Ejemplo de fabricación 6 se mezcló para tener una relación de masa de contenido sólido de 6:4.

(Ejemplo 5)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1, excepto que en lugar de mezclar la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y el compuesto orgánico (B-1) líquido obtenido en el Ejemplo de fabricación 3 tienen una relación de masa de contenido sólido de 5:5, la dispersión

de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y el compuesto orgánico (B-3) líquido obtenido en el Ejemplo de fabricación 6 se mezcló para tener una relación de masa de contenido sólido de 6:4, mientras que una película de 40 µm de espesor de resina de polipropileno sin modificar (Novatec® SA06GA, fabricada por Japan Polypropylene Corporation) se reemplazó por una de 40 µm película gruesa de la resina preparada en el Ejemplo de fabricación 5 cuando se formó una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono.

(Ejemplo 6)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y se evaluó igual que en el Ejemplo 1, excepto que en lugar de mezclar la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y el compuesto orgánico (B-1) líquido obtenido en el Ejemplo de fabricación 3 para tener una relación de masa de contenido sólido de 5:5, la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y la emulsión de resina de uretano acuosa SU-J1413 (nombre del producto, fabricado por Japan Coating Resin Corporation, componente de poliol: poliéter, componente de isocianato: resina aromática) se mezclaron para tener una relación de masa de 6:4. Además, durante la preparación de una lámina de fibra de carbono igual que en el Ejemplo 1, el haz de fibras de carbono no se abrió lo suficiente. Cuando la tensión del haz de fibras de carbono antes de hacer contacto con las barras de acabado satinado se cambió a 4,0 N por peso base de 1 gramo del haz de fibras de carbono, se logró una lámina de fibra de carbono. Usando la lámina de fibra de carbono, se preparó una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo 7)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1, excepto que la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 fue reemplazada con una emulsión de poliolefina modificada con ácido maleico autoemulsionable NZ-1005 (nombre del producto, fabricado por Toyobo Co., Ltd., peso molecular medio ponderado 110.000).

(Ejemplo 8)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1, excepto que la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 fue reemplazada con una emulsión externa de emulsión de poliolefina modificada con ácido maleico CE-1000 (nombre del producto, fabricado por Chukyo Yushi Co., Ltd., peso molecular promedio en peso 80.000).

(Ejemplo 9) (Ejemplo de referencia; útil para comprender la invención)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y se evaluó igual que en el Ejemplo 1, excepto que cuando se preparó una dispersión acuosa mezclando la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y el compuesto orgánico (B-1) líquido obtenido en el Ejemplo de fabricación 3 para tener una relación de masa de contenido sólido de 5:5, la concentración de contenido sólido total se ajustó para que fuera 10% en masa en lugar de 2,0% en masa. Además, durante la preparación de una lámina de fibra de carbono igual que en el Ejemplo 1, el haz de fibras de carbono no se abrió lo suficiente. Cuando la tensión del haz de fibras de carbono antes de hacer contacto con las barras de acabado satinado se cambió a 4,0 N por peso base de 1 gramo del haz de fibras de carbono, se logró una lámina de fibra de carbono. Usando la lámina de fibra de carbono, se preparó una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo 1)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1, excepto que el compuesto orgánico (B-1) líquido preparado en el Ejemplo de fabricación 3 fue reemplazado con el compuesto orgánico (B-2) líquido preparado en el Ejemplo de fabricación 4.

(Ejemplo comparativo 2)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que una película de 40 µm de espesor de resina de polipropileno no modificado (Novatec® SA06GA, fabricado por Japan Polypropylene Corporation) se reemplazó con una película de resina de 40 µm de espesor preparada en el Ejemplo de fabricación 5 cuando se formó una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono.

(Ejemplo comparativo 3)

Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y se evaluó igual que en el Ejemplo 6, excepto que una emulsión acuosa de resina de uretano SU-J1413 se reemplazó con una emulsión acuosa de resina HS-770 (nombre del producto, fabricado por DIC Corporation, componente de poliol: poliéster, componente de isocianato: resina alifática).

5 Además, durante la preparación de una lámina de fibra de carbono igual que en el Ejemplo 1, el haz de fibras de carbono no se abrió lo suficiente. Cuando la tensión del haz de fibras de carbono antes de hacer contacto con las barras de acabado satinado se cambió a 4,0 N por peso base de 1 gramo del haz de fibras de carbono, se logró una lámina de fibra de carbono. Usando la lámina de fibra de carbono, se preparó una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono, y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 4)

15 Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 7, excepto que el compuesto orgánico (B-1) líquido preparado en el Ejemplo de fabricación 3 fue reemplazado con el compuesto orgánico (B-2) líquido preparado en el Ejemplo de fabricación 4.

(Ejemplo comparativo 5)

20 Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido y una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 8, excepto que el compuesto orgánico (B-1) líquido preparado en el Ejemplo de fabricación 3 fue reemplazado con el compuesto orgánico (B-2) líquido preparado en el Ejemplo de fabricación 4.

(Ejemplo comparativo 6)

30 Se obtuvo un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido igual que en el Ejemplo 1, excepto que en lugar de usar una dispersión acuosa preparada mezclando la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y el compuesto orgánico (B-1) líquido obtenido en el Ejemplo de fabricación 3 para tener una proporción de masa de los contenidos sólidos establecida en 5:5 y ajustando la concentración de contenido sólido completo para que sea 2,0% en masa, se usó otra dispersión acuosa, que se preparó usando solo la dispersión de resina acuosa (A-1) obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 para tener una concentración sólida de 2,0% en masa. A continuación, durante la preparación de una lámina de fibra de carbono igual que en el Ejemplo 1, el haz de fibras de carbono no se abrió lo suficiente. Cuando la tensión del haz de fibras de carbono antes de hacer contacto con las barras de acabado satinado se cambió a 4,0 N por peso en base de 1 gramo del haz de fibras de carbono, el haz de fibras de carbono todavía no se abría bien y no se veía una lámina de fibra de carbono formada. En consecuencia, tampoco se pudo obtener una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono.

(Ejemplo comparativo 7)

45 Se preparó un haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido igual que en el Ejemplo comparativo 6, excepto que la dispersión de resina acuosa (A-1) preparada en el Ejemplo de fabricación 1 se reemplazó con el líquido del compuesto orgánico (B-1) preparado en el Ejemplo de fabricación 3. Usando el haz de fibras de carbono, se preparó una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

50 Los resultados de los Ejemplos 1~9 y los Ejemplos comparativos 1~7 se muestran en la Tabla 2 .

Bajo la condición de usar el mismo material de polímero orgánico y resina de matriz, cuando una sustancia con una tasa de pérdida térmica más alta y una sustancia con una tasa de pérdida térmica más baja se comparan entre los compuestos orgánicos que tienen estructuras relativamente similares entre sí, mejores propiedades de adhesión se expresan entre la fibra de carbono y la resina matriz de una sustancia con una mayor tasa de pérdida térmica.

(Ejemplo 10)

60 Se obtuvo un haz de fibras de carbono igual que en el Ejemplo 1, excepto que la dispersión de resina acuosa (A-1) preparada en el Ejemplo de fabricación 1 se reemplazó con una solución de polímero acrílico (A-2) preparada en el Ejemplo de fabricación 2.

65 A continuación, se formó una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y se evaluó lo mismo que en el Ejemplo 1, excepto que una película de 40 μm de espesor de resina de polipropileno SA06GA se reemplazó con nylon 6 (nombre del producto: resina de nylon-6 1013B, fabricado por Ube Industries) y que la temperatura de la prensa de calentamiento se ajustó a 250~260 °C.

(Ejemplo comparativo 8)

5 En lugar de la dispersión de resina acuosa (A-1) preparada en el Ejemplo de fabricación 1, la solución de polímero acrílico (A-2) preparada en el Ejemplo de fabricación 2 se usó para formar un haz de fibras de carbono igual que en el Ejemplo comparativo 6. Sin embargo, el haz de fibras de carbono era resistente, y cuando se dejaba en forma enrollada, las porciones finales del haz de fibras de carbono se soltaron y no se formó ningún haz de fibras de carbono. Se obtuvo una muestra para medir la cantidad de agente de apresto adherido a partir de la fibra de carbono sin enrollar las fibras.

10 Los resultados del Ejemplo 10 y el Ejemplo Comparativo 8 se muestran en la Tabla 3. Se confirmó que la procesabilidad de un haz de fibras de carbono durante el proceso de fabricación y la adhesión interfacial entre el haz de fibras de carbono y la resina de matriz se logran en los materiales utilizados en los ejemplos. El material en el Ejemplo comparativo 8 mostró baja procesabilidad y el haz de fibras de carbono no se pudo enrollar.

15 Tabla 1

Compuesto orgánico (B)	Tasa de pérdida térmica 1 (% en peso)	Tasa de pérdida térmica 2 (% en peso)	Tasa de pérdida térmica 3 (% en peso)	Viscosidad (Pa*s)
Ejemplo de fabricación 3	8,9	2,39	0,33	0,04
Ejemplo de fabricación 4	0,2	0,03	0,11	100
Ejemplo de fabricación 6	7,5	1,33	0,3	15
SU-J1413	6,5	1,02	1,1	10000 o superior
HS-770	0,3	0,05	0,35	10000 o superior

Tabla 2

	Sustancia polimérica orgánica			Compuesto orgánico		Cantidad adsorbida del agente de apresto (% en masa)	Resina de matriz	Resistencia a la flexión a 90° (MPa)
	componente	Mw	relación de masa	componente	relación de masa			
Ejemplo 1	Ejemplo de fabricación 1	140000	5	Ejemplo de fabricación 3	5	0,4	SA06GA	35,2
Ejemplo 2	Ejemplo de fabricación 1	140000	8	Ejemplo de fabricación 3	2	0,4	SA06GA	36,1
Ejemplo 3	Ejemplo de fabricación 1	140000	5	Ejemplo de fabricación 3	5	0,4	Ejemplo de fabr. 5	43
Ejemplo 4	Ejemplo de fabricación 1	140000	6	Ejemplo de fabricación 6	4	0,4	SA06GA	34,1
Ejemplo 5	Ejemplo de fabricación 1	140000	6	Ejemplo de fabricación 6	4	0,4	Ejemplo de fabr. 5	40,7
Ejemplo 6	Ejemplo de fabricación 1	140000	6	SU-J1413	4	0,4	SA06GA	37
Ejemplo 7	NZ-1005	110000	5	Ejemplo de fabricación 3	5	0,4	SA06GA	29
Ejemplo 8	CE-1000	80000	5	Ejemplo de fabricación 3	5	0,4	SA06GA	22
Ejemplo 9	Ejemplo de fabricación 1	140000	5	Ejemplo de fabricación 3	5	2,0	SA06GA	25
Ejemplo Comp. 1	Ejemplo de fabricación 1	140000	5	Ejemplo de fabricación 4	5	0,4	SA06GA	23
Ejemplo Comp. 2	Ejemplo de fabricación 1	140000	5	Ejemplo de fabricación 4	5	0,4	Ejemplo de fabr. 5	35,5
Ejemplo Comp. 3	Ejemplo de fabricación 1	140000	6	HS-770	4	0,4	SA06GA	31,6
Ejemplo Comp. 4	NZ-1005	110000	5	Ejemplo de fabricación 4	5	0,4	SA06GA	20
Ejemplo Comp. 5	CE-1000	80000	5	Ejemplo de fabricación 4	5	0,4	SA06GA	15
Ejemplo Comp. 6	Ejemplo de fabricación 1	140000	10			0,4	apertura insuficiente: no se forma compuesto	
Ejemplo Comp. 7				Ejemplo de fabricación 3	10	0,4	SA06GA	20

Tabla 3

	Sustancia polimérica orgánica			Compuesto orgánico		Cantidad adsorbida del agente de apresto (% en masa)	Resina de matriz	Resistencia a la flexión a 90° (MPa)
	componente	Mw	relación de masa	componente	relación de masa			
Ejemplo 10	Ejemplo de fabricación 2	12000	5	Ejemplo de fabricación 3	5	0,4	1013B	111
Ejemplo Comp. 8	Ejemplo de fabricación 2	12000	10			0,4	incapaz de enrollar	

Aplicabilidad industrial

5

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina y su método de fabricación: el haz de fibras de carbono con un agente de apresto adherido es capaz de lograr la adhesión interfacial con resina termoplástica, así como una excelente procesabilidad al formar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono sin causar una reducción en las características mecánicas de la composición. Además, según la presente invención, se proporciona una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono y su cuerpo moldeado usando el haz de fibras de carbono.

10

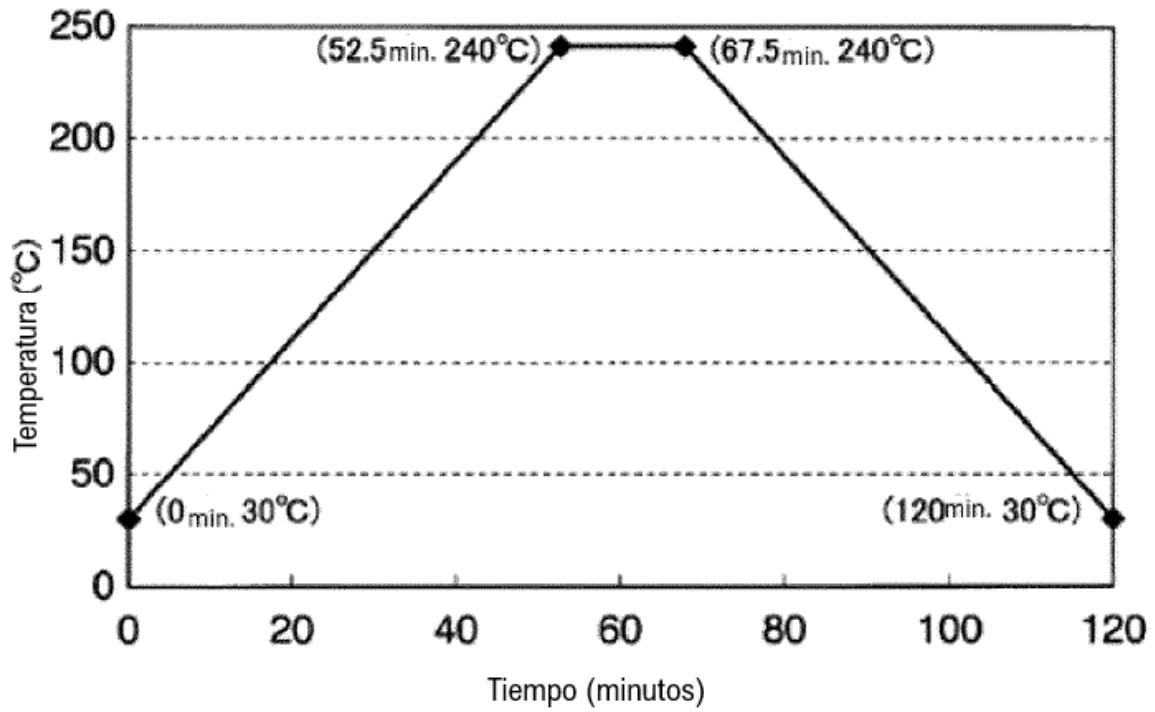
REIVINDICACIONES

1. Un haz de fibras de carbono para refuerzo de resina,
 en el que el haz de fibras de carbono está formado con una pluralidad de filamentos convergentes;
 5 una mezcla que contiene una sustancia polimérica orgánica (A) con un peso molecular promedio en peso de 10000
 o más, en la que la sustancia polimérica orgánica (A) es una poliolefina modificada que tiene una cadena principal
 en una estructura de enlace simple carbono-carbono; copolímero (met)acrílico; una poliamida modificada que tiene
 una cadena principal en una estructura de enlace amida; un poliéster que tiene una cadena principal en una
 10 estructura de enlace éster; una poliimida que tiene una cadena principal en una estructura de enlace de imida; y/o
 una celulosa modificada que tiene una cadena principal en una estructura de enlace de éter, y un compuesto
 orgánico (B) con una tasa de pérdida térmica de 0,8% en masa o superior cuando se determina bajo la condición de
 medición a continuación, en donde el compuesto orgánico (B) es un tensioactivo a base de poliéter, un compuesto
 de éster de alcohol inferior de ácido graso inferior y/o una resina de uretano, se adhiere a 0,1~5,0% en masa de la
 15 masa total del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina; y la cantidad adherida de la sustancia polimérica
 orgánica (A) es 0,1% en masa o mayor y 0,5% en masa o menos de la masa total del haz de fibras de carbono para
 refuerzo de resina,
 en donde la cantidad de compuesto orgánico (B) adherida a la fibra de carbono es 0,2~4,0% en masa de la masa
 total del haz de fibras de carbono para refuerzo de resina, y
 en donde [masa de la sustancia de polímero orgánico (A)]: [masa del compuesto orgánico (B)] en la mezcla está
 20 ajustado para tener una relación de masa de 8.5:1,5~2:8.
 <Condición para medir la tasa de pérdida térmica>
 Bajo atmósfera de aire, W_0 (g) de una muestra de prueba se calienta a 20 °C/min. y se prepara una curva de pérdida
 térmica. Luego, cuando la masa medida a 150 °C se establece como W_1 (g) y la masa medida a 200 °C se establece
 como W_2 (g), la tasa de pérdida térmica se calcula mediante la siguiente fórmula:
 25
- $$(tasa\ de\ pérdida\ térmica\ (\% \text{ masa})) = [(W_0 - W_2) / W_0] \times 100 - [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100,$$
2. El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cadena
 30 principal de la sustancia de polímero orgánico (A) está estructurada con enlaces simples carbono-carbono.
3. El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia
 polimérica orgánica (A) es al menos una seleccionada entre poliolefinas modificadas que contienen un grupo ácido
 en su cadena lateral y copolímeros (met)acrílicos.
- 35 4. El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia
 polimérica orgánica (A) es soluble en agua y/o autoemulsionable.
5. El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el
 que la viscosidad del compuesto orgánico (B) a 30 °C se establece en 2500 Pa·s o inferior.
 40
6. El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el
 que el compuesto orgánico (B) es un tensioactivo a base de poliéter.
7. El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el
 45 que el compuesto orgánico (B) es un éster de alcohol inferior de ácido graso inferior.
8. El haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el
 que el compuesto orgánico (B) es una resina de uretano.
- 50 9. Un método para fabricar el haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con cualquiera de las
 reivindicaciones 1-8, que comprende:
- un paso para poner el haz de fibras de carbono en contacto con una dispersión o solución acuosa que
 55 contiene la sustancia de polímero orgánico (A) y el compuesto orgánico (B); y un paso para eliminar el
 solvente aplicando calor en un rango de 110 °C ~ 180 °C.
10. Un método para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono, que
 comprende:
- 60 un paso para abrir el haz de fibras de carbono para refuerzo de resina de acuerdo con cualquiera de las
 reivindicaciones 1-8; y un paso para impregnar el haz de fibras de carbono al ponerlo en contacto con una
 resina termoplástica (C) calentada a 180 °C o más.
11. El método para fabricar una composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono de acuerdo con
 65 la reivindicación 10, en el que la resina termoplástica (C) es al menos una resina seleccionada entre poliolefinas y
 poliamidas.

12. Un método para fabricar un cuerpo moldeado de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono, que comprende: un paso para calentar a 200 °C o más la composición de resina termoplástica reforzada con fibra de carbono obtenida por el método de fabricación de acuerdo con la reivindicación 10 u 11.

5

[FIG1]



[FIG2]

