

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 873**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)
C08G 69/36 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
B29C 70/48 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2016** **PCT/FR2016/051536**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016** **WO16207553**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2016** **E 16747811 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 3313917**

54 Título: **Procedimiento en molde abierto para un material compuesto de matriz de poliamida semicristalina reforzada con fibras, a partir de una composición precursora reactiva de prepolímero**

30 Prioridad:

24.06.2015 FR 1555819

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2020

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes , FR

72 Inventor/es:

CAPELOT, MATHIEU y
HOCHSTETTER, GILLES

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 770 873 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

Procedimiento en molde abierto para un material compuesto de matriz de poliamida semicristalina reforzada con fibras, a partir de una composición precursora reactiva de prepolímero

- La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material compuesto reforzado con fibras (conocido igualmente como "refuerzo fibroso" más adelante) en molde abierto y, en particular, en pultrusión, utilizando una composición específica reactiva a base de prepolímero, siendo dicha composición reactiva un precursor del polímero final de la matriz termoplástica, que es de poliamida semicristalina con una temperatura de transición vítrea (T_g) elevada, y superior a 80°C, y un punto de fusión elevado e inferior a 280°C, con una facilidad de impregnación del sustrato fibroso y una facilidad de puesta en práctica de dicho material compuesto a temperaturas controladas, sin riesgo de degradación térmica de dicho polímero de matriz termoplástica. Los productos materiales compuestos que provienen de este procedimiento se utilizan en aplicaciones mecánicas de tipo de piezas estructurales en el ámbito del automóvil, del transporte terrestre, ferroviario, marítimo, aeronáutico o aeroespacial, o en la construcción mecánica o en la construcción o en parques y atracciones, o para los refuerzos de escudos o paneles de protección contra el impacto de proyectiles.
- El documento de patente EP 0261020 describe la utilización de prepolímeros semicristalinos reactivos a base de PA 6, 11 y 12 para la fabricación de un material compuesto termoplástico mediante un procedimiento de pultrusión. Los prepolímeros de estructura alifática tales como los descritos presentan T_g bajas y prestaciones mecánicas insuficientes en caliente.
- El documento de patente EP 550314 describe, entre sus ejemplos, composiciones (no reactivas) de copoliamida, buscando temperaturas de fusión (T_f) superiores a 250°C y T_g limitadas, teniendo la mayor parte de los ejemplos citados una T_g demasiado baja (< 80°C) o una T_f demasiado elevada (> 300°C).
- El documento de patente EP 1988113 describe una composición de moldeado a base de una compoliamida 10T/6T con:
- de 40 a 95% en moles de 10T
 - de 5 a 40% en moles de 6T.
- Se buscan en particular poliamidas de temperatura de fusión elevada y superior a 270°C. Los ejemplos mencionados y la figura 1 enseñan que la temperatura de fusión de estas composiciones es de al menos aproximadamente 280°C.
- El documento de patente WO 2011/003973 describe composiciones que comprenden de 50 a 95% en moles de un motivo a base de una amina alifática lineal que contiene de 9 a 12 átomos de carbono y de ácido tereftálico, y de 5 a 50% de motivo que asocia el ácido tereftálico con una mezcla de 2,2,4 y 2,4,4-trimetilhexanodiamina.
- El documento de patente US 2011306718 describe un procedimiento de pultrusión de poliamidas alifáticas reactivas de T_g baja, asociadas con alargadores de cadena de estructura polimérica que llevan varias (y bastante superior a 2) funciones de anhídrido o epóxido.
- El documento de patente WO 2013/060976 describe un procedimiento de material compuesto a base de una composición reactiva precursora que comprende un prepolímero reactivo con funciones reactivas idénticas, y un alargador de cadena no polimérico que lleva funciones reactivas con las funciones de dicho prepolímero mediante poliadición.
- El documento de patente WO 2014/064375 describe una composición reactiva de prepolímero de poliamida semicristalina, pero en todos los ejemplos con una composición precursora reactiva, el alargamiento se lleva a cabo mediante un alargador de naturaleza diferente a un prepolímero de poliamida.
- El documento de patente US 2008/274355 describe la preparación de una poliamida que presenta una temperatura de fusión de 279°C y una temperatura de transición vítrea de 12°C, a partir de un precursor obtenido a partir de hexametilendiamina, 1,10-decametilendiamina y ácido tereftálico.
- El documento de patente FR 2997089 describe una composición de material compuesto, comprendiendo dicho material compuesto fibras de refuerzo y una matriz termoplástica que impregna dichas fibras, siendo dicha matriz un polímero de poliamida semicristalina con una temperatura de transición vítrea de al menos 90°C y una temperatura de fusión inferior o igual a 280°C.
- El primer inconveniente superado por la presente invención con relación al estado de la técnica se refiere a una impregnación mejorada y más homogénea de las fibras de refuerzo fibroso, mediante la utilización de una composición precursora específica para la matriz polimérica semicristalina del material compuesto buscado, y con características de prepolímeros de poliamidas reactivas utilizadas que permiten una viscosidad suficientemente baja para una buena impregnación y adherencia sobre las fibras, con prestaciones mecánicas que resultan más homogéneas y al mismo tiempo una buena reactividad y cinética de reacción y de cristalización adaptadas al procedimiento utilizado.

Por otra parte, la presente invención permite un buen compromiso entre las prestaciones mecánicas y la aptitud de puesta en práctica (facilidad de transformación) a más baja temperatura. En efecto, la solución de la presente invención tiene como objetivo composiciones de poliamida (PA) semicristalina que permitan una puesta en práctica más fácil a temperaturas más bajas, con un ahorro sobre el balance energético del procedimiento de puesta en práctica. En particular, esto lo permite la aptitud para la cristalización rápida de dicho polímero de poliamida semicristalina, por la elección específica de su composición, y esto manteniendo a un nivel elevado las prestaciones mecánicas de dichos materiales finales. Más particularmente, las composiciones reactivas precursoras utilizadas por el procedimiento, conforme a la presente invención, permiten un mejor control de la cinética de reacción, con una velocidad de cristalización rápida del polímero formado y una velocidad y/o una temperatura de cristalización adaptadas al procedimiento utilizado.

La elección de un polímero de poliamida semicristalina como matriz del material compuesto de la invención tiene, como interés con relación a las poliamidas amorfas, prestaciones mecánicas significativamente mejoradas, especialmente en caliente, tales como la resistencia a la fluencia o a la fatiga. Además, presentar un punto de fusión más allá de 200°C tiene como ventaja en el automóvil ser compatible con los tratamientos por cataforesis, lo que no permite una estructura de tipo PA amorfa. Como para los amorfos, se busca una Tg superior o igual a 90°C para asegurar buenas propiedades mecánicas al compuesto en todo el intervalo de temperatura de utilización, por ejemplo hasta 90°C para el eólico, hasta 100°C para el automóvil y hasta 120°C para el aeronáutico. Sin embargo, un punto de fusión demasiado elevado, en particular, superior a 280°C, es nefasto porque necesita la puesta en práctica del material compuesto a temperaturas más elevadas, con las imposiciones de material de moldeado a utilizar (y sistema de calentamiento asociado) y un sobreconsumo energético con además riesgos de degradación térmica por calentamiento a temperaturas más elevadas que la temperatura de fusión de dicha poliamida. Tal degradación térmica tiene como consecuencia la transformación de propiedades de la matriz termoplástica final, y por lo tanto del material compuesto y pieza de material compuesto final. La cristalinidad de dicho debe ser la más elevada posible pero con una temperatura de fusión Tf no demasiado elevada ($T_f < 280^\circ\text{C}$ y más particularmente $\leq 270^\circ\text{C}$) para optimizar las prestaciones mecánicas y la velocidad de cristalización y/o la temperatura de cristalización lo más elevada posible. De esta forma, una elección selectiva de la composición de dicha poliamida semicristalina permite una puesta en práctica más fácil para un procedimiento de puesta en práctica en molde abierto, en particular en las condiciones de puesta en práctica mediante pultrusión. Por lo tanto, el objeto de la presente invención es la puesta en práctica de nuevas composiciones específicas de material compuesto termoplástico, en particular a base de poliamida semicristalina, que presentan un buen compromiso entre las prestaciones mecánicas elevadas (comportamiento mecánico) en particular en caliente, y una puesta en práctica fácil. Esto significa que la presente invención busca composiciones fáciles de poner en práctica con temperaturas de transformación y de puesta en práctica más bajas que las de para otras composiciones del estado de la técnica, con un balance energético de puesta en práctica global más favorable, y una productividad más elevada. Más particularmente, la solución de la invención con sus composiciones reactivas específicas a base de prepolímeros de poliamidas reactivas semicristalinas permite, a la vez, una cinética de reacción controlada durante la impregnación y una cinética de cristalización rápida. Más particularmente, en casos específicos en función de la composición y/o de condiciones específicas de pultrusión, permite una producción de perfiles de pultrusión con una cadencia superior a la de procedimientos de pultrusión de una composición termoendurecible o de una composición precursora monomérica. Más particularmente, la matriz de polímero poliamida, teniendo una Tg elevada y una Tf limitada como ya se han definido, debe tener igualmente una velocidad de cristalización elevada. Estas prestaciones pueden estar caracterizadas por la diferencia entre la temperatura de fusión Tf y de cristalización Tc, Tf-Tc, que no sobrepasa 60°C, preferiblemente no sobrepasa 50°C, y más particularmente no sobrepasa 40°C. Las prestaciones mecánicas o comportamiento mecánico en caliente del material compuesto pueden evaluarse por la variación del módulo mecánico entre la temperatura ambiente (23°C) y 100°C, con un mantenimiento de al menos 75% de las prestaciones mecánicas, en términos de tensión de rotura, en comparación con las de temperatura ambiente (23°C).

En particular, las composiciones reactivas precursoras a base de un prepolímero reactivo con funciones reactivas idénticas y de un alargador de cadena no polimérico que lleva funciones correactivas con las de dicho prepolímero que polimeriza mediante poliadición, conforme al estado de la técnica, presentan el inconveniente de conducir a composiciones con una cinética de reacción muy rápida, que plantea un problema durante la etapa de impregnación porque, si la polimerización es demasiado rápida, la impregnación es más difícil. La solución de la presente invención basada en la utilización de composiciones reactivas precursoras a base de prepolímeros reactivos (es decir, sin alargador no polimérico) como se describe a continuación, que polimerizan por policondensación, permite una cinética más lenta y controlada durante la etapa de impregnación, que permite de este modo una impregnación más fácil en molde abierto y en particular en las condiciones de puesta en práctica de dicho material compuesto mediante la pultrusión.

Más particularmente, la solución de la presente invención, basada en la utilización de prepolímeros reactivos (sin alargador no polimérico), permite igualmente limitar la cantidad de agua liberada durante la polimerización (en policondensación), lo que facilita su extracción del molde abierto y permite obtener un material compuesto sin defectos (microburbujas).

Además, la utilización de prepolímero permite realizar la etapa de polimerización separadamente de la etapa de impregnación (sin polimerización significativa antes de esta etapa separada de polimerización) porque la viscosidad

de la composición reactiva de prepolímero es suficiente para mantener la preformación del material compuesto a la salida de una boquilla (después del paso a través de una boquilla) y antes de dicha polimerización separada.

Por lo tanto, el objeto de la invención es poner a punto un procedimiento de material compuesto con una composición precursora a base de prepolímero de poliamida específica que responde a todas estas necesidades.

- 5 El primer objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación en molde abierto de un material compuesto que comprende un refuerzo fibroso y una matriz termoplástica de poliamida semicristalina, comprendiendo dicho procedimiento la preparación en estado fundido de dicha composición reactiva precursora, a base de prepolímero de poliamida de composición específica, la impregnación en continuo de dicho refuerzo fibroso por dicha composición reactiva, la polimerización en masa en estado fundido de dicha composición, con el paso a través de una boquilla que preforma dicho material compuesto y con la posibilidad de una pospolimerización si la polimerización no es completa, y al final un enfriamiento de dicho material compuesto fabricado de este modo.

El segundo objeto de la invención se refiere a dicha composición reactiva precursora tal como la utilizada en dicho procedimiento.

- 15 La invención cubre igualmente el material compuesto obtenido por dicho procedimiento y un artículo obtenido a partir de dicho material compuesto.

- El primer objeto de la invención se refiere por lo tanto a un procedimiento de fabricación de un material compuesto termoplástico en molde abierto, comprendiendo dicho material fibras de refuerzo (refuerzo fibroso) y una matriz termoplástica de poliamida que impregna dichas fibras, siendo dicha matriz una poliamida semicristalina con una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 80°C , preferiblemente de al menos 90°C , y más preferentemente de al menos 100°C y con una temperatura de fusión T_f inferior o igual a 280°C y superior a 200°C , preferiblemente superior a 220°C , preparada in situ mediante polimerización en masa en estado fundido mediante policondensación, de una composición precursora reactiva que comprende conforme a A al menos un primer prepolímero de poliamida A1 que lleva dos funciones idénticas X (X y X) o Y (Y y Y) y al menos un segundo prepolímero de poliamida A2 que lleva dos funciones idénticas X (X y X) o Y (Y y Y) diferentes de las de A1, y correactivas en comparación con las de A1 o de una composición precursora que comprende, conforme a B, al menos un prepolímero que lleva (sobre la misma cadena) dos funciones diferentes X y Y correactivas entre ellas o de una composición precursora conforme a mezcla de (A + B):(A1 + A2 + B), con dichas funciones X y Y siendo respectivamente carboxi (X) y amina (Y) y a la inversa (Y y X) y en el que dicho procedimiento comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 30 i) preparación de la mezcla reactiva A: (A1 + A2) o de la mezcla reactiva (A + B):(A1 + A2 + B) por mezcla de los compuestos en estado fundido o fusión de dicho prepolímero B si es el único componente de dicha composición reactiva precursora, a una temperatura superior a la de la temperatura de fusión T_f de la mezcla A o de la mezcla (A + B) o de la T_f de dicho polímero B, si es el único componente de dicha composición precursora,
- 35 ii) impregnación continua de dichas fibras mediante dicha composición precursora reactiva, que es la mezcla A o (A+B) o dicho prepolímero B según proceda, en estado fundido, con una viscosidad $< 100 \text{ Pa.s}$, más preferencialmente $< 50 \text{ Pa.s}$, más preferiblemente $< 10 \text{ Pa.s}$ en las condiciones de impregnación, en una cámara de impregnación (2) de calentamiento abierta, estando dicha impregnación seguida de una preformación a la salida de la cámara de impregnación (2) por medio de una boquilla (3),
- 40 iii) polimerización in situ mediante policondensación en estado fundido en masa en dicha cámara de impregnación (2) y/o fuera de dicha cámara de impregnación, en una zona dedicada (4) separada de dicha cámara de impregnación (2) y de una boquilla (3) de preformación de dicho material, y con dicha zona (4) situada a continuación de la cámara de impregnación y de dicha boquilla (3), y con una duración y una temperatura de polimerización controladas de modo que la temperatura de polimerización sea superior a la temperatura de fusión T_f de dicha poliamida matriz termoplástica,
- 45 iv) enfriamiento de dicho material que puede tener lugar en el aire ambiente,

y teniendo dicha poliamida final de dicha matriz y dichos prepolímeros A1, A2 o B la misma composición en motivos de amida, teniendo dichos motivos de amida su origen en:

- 50 a) un compuesto diácido que tiene de 95 a 100%, preferiblemente hasta 100% en moles de estructura tereftálica, con presencia de 0 a 5% en moles de diácido isoftálico, siendo preferiblemente a) hasta 100% de diácido tereftálico (también llamado ácido tereftálico),
- b) un compuesto de diamina compuesto de:
- b1) de 55 a 85%, preferiblemente de 55 a 80% en moles de una diamina lineal alifática de C_9 , C_{10} , C_{11} o C_{12} y
- b2) de 15 a 45%, preferiblemente de 20 a 45% en moles de una diamina diferente de b1), seleccionada entre:

b21) una diamina alifática monorramificada con sustituyente metilo o etilo, y con una diferencia de longitud de cadena con respecto a la diamina b1) asociada, de al menos dos átomos de carbono, siendo preferiblemente dicha diamina b2) la 2-metil-pentametilendiamina (MPMD)

b22) la m-xililendiamina (mXD) o

5 b23) una diamina alifática lineal de C₄ a C₁₈ cuando b1) es una diamina alifática lineal de C₁₀ a C₁₂ y siendo b23) una diamina de C₁₀ a C₁₈ cuando dicha diamina b1) es una diamina de C₉,

y

10 c) opcionalmente un aminoácido, o según el caso la lactama correspondiente de C₆ a C₁₂, preferiblemente de C₆, C₁₁ o C₁₂, y más preferiblemente de C₁₁, representando c) no más de 30% en moles con respecto a a) o con respecto a b).

Dicha boquilla (3), además de su función de preformación de dicho material compuesto, tiene igualmente como función la compactación del material compuesto que pasa a través de dicha boquilla (3) por eliminación de las porosidades resultantes de la formación de microburbujas de vapor de agua formado por dicha reacción de policondensación.

15 Más particularmente, dicha etapa de impregnación está seguida de una preformación de dicho material a la salida de la cámara de impregnación (2) por medio de una boquilla (3).

Más particularmente, dicha polimerización se realiza en dicha cámara de impregnación (2) con opcionalmente una polimerización suplementaria, dicha polimerización, en dicha zona (4) separada de dicha cámara de impregnación (2) y de dicha boquilla (3).

20 Ventajosamente, dicha polimerización se realiza en dicha cámara de impregnación (2).

Ventajosamente, dicha polimerización se realiza en dicha cámara de impregnación (2) con una polimerización suplementaria, dicha pospolimerización, en dicha zona (4) separada de dicha cámara de impregnación (2) y de dicha boquilla (3).

25 Según una opción particular de dicho procedimiento, antes de la etapa i) y de la etapa ii), hay una etapa de precalentamiento en una zona dedicada (1) de dichas fibras antes de la entrada en dicha cámara de impregnación (2).

La temperatura de polimerización se sitúa por encima de la temperatura de fusión T_f de la poliamida matriz termoplástica y preferiblemente al menos 10°C superior.

30 El grado de polimerización a la salida de la boquilla (3) puede ser idéntico al de la poliamida final buscada para dicha matriz termoplástica. En este caso, no hay necesidad de polimerización suplementaria, denominada "pospolimerización".

35 Conforme a otra posibilidad, el grado de polimerización a la salida de dicha boquilla (3) puede ser inferior al de la poliamida final buscada para dicha matriz termoplástica y en este caso, dicho procedimiento comporta una etapa suplementaria de pospolimerización en una zona dedicada (4) separada de dicha boquilla (3). Es posible igualmente que la polimerización haya tenido lugar en dicha zona dedicada (4) separada. Dicha zona dedicada (4) separada de dicha boquilla (3) puede ser un horno, opcionalmente un horno a vacío, y opcionalmente puede tener una etapa suplementaria de dar forma a dicho material compuesto a la salida de dicho horno (4).

Conforme a otra opción preferida, dicha cámara de impregnación (2) de calentamiento presenta un gradiente de temperatura (creciente) entre la entrada y la salida de dicha cámara de impregnación (2). Este gradiente puede adaptarse en función del grado de polimerización buscado a la salida de la boquilla (3) y de la cinética de la reacción.

40 Conforme a una opción particular, la diamina b1) es la 1,10-decametilendiamina y la diamina b2) elegida entre MPMD o mXD con a) siendo ácido tereftálico.

Preferiblemente, dicha poliamida comprende b1), b2) y c) y, en este caso, la relación molar en % de c/(b1+b2) lo que significa que c/b varía de 5 a 30%, y preferiblemente de 10 a 30%.

45 Más preferiblemente, dicha poliamida comprende (en su estructura unitaria) el compuesto c) que se elige entre el ácido 11-aminoundecanoico o el ácido 12-aminododecanoico o lauril-lactama.

Aún más preferiblemente, dicha poliamida de dicha matriz termoplástica tiene como componentes (como dichos prepolímeros A1, A2 y B tienen): a) ácido tereftálico, b1) la 1,10-decametilendiamina, b2) la 1,6-hexametilendiamina o la MPMD o la mXD y c) el ácido 11-aminoundecanoico o el ácido 12-aminododecanoico o lauril-lactama.

Más particularmente, dicha poliamida (matriz como prepolímeros A1, A2 y B) tiene como componentes: a) el ácido tereftálico, b1) la 1,10-decametilendiamina, b2) la 1,6-hexametilendiamina o la MPMD o la mXD y c) el ácido 11-aminoundecanoico.

5 Aún más particularmente, dicha poliamida (matriz como prepolímeros A1, A2 y B) tiene como componentes: a) el ácido tereftálico, b1) la 1,10-decametilendiamina, b2) la 1,6-hexametilendiamina y c) el ácido 11-aminoundecanoico.

Conforme a otra opción particularmente preferida, dicha poliamida tiene como componentes: a) el ácido tereftálico, b1) la 1,10-decametilendiamina, b2) la 1,6-hexametilendiamina y c) el ácido 12-aminoundecanoico.

10 En el caso preferido en el que dicho componente c) esté presente, dichas composiciones reactivas de prepolímeros (A1 + A2, B o A1 + A2 + B) conforme a la invención permiten una viscosidad en estado fundido más baja con respecto a las mismas composiciones sin c), con masa molecular comparable. Esto permite una mejora significativa de la impregnación de dicho refuerzo fibroso. Alternativamente, con viscosidad en estado fundido constante, la presencia de c) permite tener masas moleculares de prepolímero más elevadas, lo que resulta una concentración más baja de funciones reactivas X, Y mediante policondensación, y de esta manera una concentración más baja de agua de condensación a eliminar, con una facilitación de su eliminación (agua de condensación) y al final un mejor avance de la policondensación (masa molecular final de la poliamida de matriz más elevada) y con menos defectos (microburbujas) en el material compuesto final, ligados a este agua de condensación.

Más particularmente, la relación molar de b1/(b1+b2) varía de 55 a 75% y la relación molar de b2/(b1+b2) varía de 25 a 45%.

20 Conforme a una variante particular, dicha composición precursora reactiva comprende al menos una nanocarga de origen carbónico, elegida entre: negro de humo, grafenos, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, añadiéndose dicha nanocarga en forma previamente dispersada en al menos un constituyente a), b) o c) el más fluido.

25 El procedimiento de la invención se refiere en particular y de manera preferida a la pultrusión, y más particularmente se trata de una pultrusión, realizando la pultrusión de dichas fibras en continuo. Más particularmente, dichas fibras pultruidas mediante los medios de tracción apropiados, pasan en primer lugar a una zona de precalentamiento (1) antes de la cámara de impregnación (2) donde la composición reactiva precursora se deposita en continuo en estado fundido con polimerización parcial o completa in situ, y a la salida preformación del material fibroso impregnado polimerizado de esta manera mediante la boquilla (3) con una pospolimerización eventual en la una zona separada (4) para mejorar dicha polimerización, y antes del enfriamiento de dicho material que puede realizarse a temperatura ambiente o por medios de enfriamiento controlado (velocidad controlada de enfriamiento). El material obtenido de esta manera pues transformarse a continuación por termoestampado o por sobremoldeo de otro polímero termoplástico compatible.

35 Conforme a una opción particular y preferida, dicha composición precursora, tal como se ha definido anteriormente, puede comprender además de dichos prepolímeros, un aditivo que absorbe la radiación de láser UV a una longitud de onda específica o de un calentamiento IR o de un calentamiento por microondas o de un calentamiento por inducción para las necesidades de calentamiento de dicho material compuesto, en particular pultruido, antes de una operación de transformación complementaria, en particular a la pultrusión, o mediante termoestampado, o mediante sobremoldeo.

40 En cuanto a dichas fibras de dicho refuerzo fibroso, son fibras largas de $L/D > 1000$, preferiblemente > 2000 (siendo L la longitud y D el diámetro de dichas fibras). Preferiblemente, dichas fibras se seleccionan entre fibras minerales, preferiblemente de vidrio, de carbono o de basalto, en particular de vidrio y de carbono, o entre la sintéticas, preferiblemente las fibras de aramidas o de poli(aril éter cetonas). Dichas fibras pueden representar de 45 a 75% en volumen de dicho material compuesto, preferiblemente de 60 a 70%.

45 Más particularmente, el procedimiento de la invención se refiere a la fabricación de una pieza de estructura a base de dicho material compuesto. Aún más particularmente, dicha pieza es una pieza dentro del ámbito del transporte terrestre, ferroviario, marítimo, aeronáutico o aeroespacial, o en la construcción mecánica o en la construcción o en los parques y atracciones, o para hacer un refuerzo de escudos o paneles de protección contra el impacto de proyectiles. En particular, dicha pieza de estructura puede ser una pieza de automóvil, eventualmente insertada dentro de una estructura metálica como la carrocería en bruto de un vehículo, sometida eventualmente (con dicha pieza de material compuesto insertada) a un ciclo de tratamiento termoquímico por cataforesis. Esto significa que dichas piezas de material compuesto para esta utilización deben resistir las condiciones de tratamiento por cataforesis. En particular, una Tf elevada de dicha pieza permite un tal tratamiento.

Más particularmente, la diferencia Tf-Tc entre la temperatura de fusión Tf y la temperatura de cristalización Tc de dicho polímero (poliamida) matriz no sobrepasa 60°C, preferiblemente no sobrepasa 50°C, y más particularmente no sobrepasa 40°C.

55 Conforme a una opción particular, la entalpía de cristalización de dicho polímero de matriz, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) conforme a la norma ISO 11357-3:2013, es superior a 40 J/g, preferiblemente superior a 45 J/g.

5 Dichos prepolímeros A1, A2 y B, como se han definido anteriormente, tienen una masa molecular promedio en número Mn que va de 500 a 10000, preferiblemente de 750 a 6000, más preferiblemente de 750 a 3000. Todas las masas Mn se determinan mediante el cálculo a partir del índice de las funciones terminales determinado mediante valoración potenciométrica en disolución, y la funcionalidad de dichos prepolímeros. Dichos prepolímeros de poliamida pueden prepararse conforme a los métodos tales como los descritos en los ejemplos de prepolímeros reactivos en el documento de patente WO 2014/064375.

En cuanto a los diferentes parámetros definidos conforme a la invención, su determinación se realiza como se explica a continuación más adelante.

10 La viscosidad en estado fundido del prepolímero o de la composición precursora se mide según el manual de referencia del constructor del aparato de medida utilizado, que es un reómetro Physica MCR301, con lavado de nitrógeno a la temperatura dada, bajo cizallamiento de 100 s^{-1} , entre dos planos paralelos de diámetro de 50 mm.

15 La Mn del prepolímero o del polímero termoplástico se determina a partir de la valoración (análisis cuantitativo) de las funciones terminales conforme a un método potenciométrico (análisis cuantitativo directo por NH_2 o carboxi) y a partir de la funcionalidad teórica que es de 2 (en funciones terminales) para prepolímeros y polímeros lineales preparados a partir de monómeros bifuncionales solos.

La medida de la viscosidad intrínseca o inherente se realiza en m-cresol. El método es bien conocido por el experto en la técnica. Se sigue la norma ISO 307:2007, pero cambiando el disolvente (utilización del m-cresol en lugar de ácido sulfúrico, y con una temperatura de 20°C).

20 La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros termoplásticos utilizados se mide con la ayuda de un calorímetro diferencial de barrido (DSC), después de una segunda pasada de calentamiento, según la norma ISO 11357-2:2013. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento es de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

La temperatura de fusión Tf y la temperatura de cristalización Tc se miden por DSC, después de un primer calentamiento, conforme a la norma ISO 11357-3:2013. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento es de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

25 La entalpía de cristalización de dicho polímero de matriz se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) conforme a la norma ISO 11357-3:2013.

30 El segundo objeto de la invención cubre dicha composición reactiva precursora a base de prepolímero de poliamida, para la puesta en práctica del procedimiento tal como el descrito anteriormente conforme a la presente invención, composición tal como la que se ha definido anteriormente. Corresponde a la mezcla A:(A1+A2), a la mezcla (A+B) o al prepolímero B como ya se han definido anteriormente. Preferiblemente, dicha composición precursora reactiva comprende al menos una nanocarga de origen carbónico elegida entre: negro de humo, grafenos, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, añadiéndose dicha nanocarga en forma previamente dispersada en al menos un constituyente a), b) o c) el más fluido.

Descripción de las figuras

35 La figura 1 presenta la morfología obtenida por microscopía electrónica de barrido, después de corte de la muestra en el sentido transversal de las fibras y preparación de la muestra mediante pulido iónico, después de pultrusión a 1 m/min de un polímero termoplástico de composición MPMDT/10T 41/59% en moles de viscosidad intrínseca 0,99, introducido en la boquilla con la ayuda de un extrusor tal como se describe en el ejemplo negativo 1.

40 La figura 2 presenta la morfología obtenida por microscopía electrónica de barrido, después de corte de la muestra en el sentido transversal de las fibras y preparación de la muestra mediante pulido iónico, después de pultrusión a 0,3 m/min de un polímero preparado con dos prepolímeros MPMDT/10T 41/59% en moles: un diácido de viscosidad 0,37 y una diamina de viscosidad 0,49, fundidos separadamente en un extrusor y mezclados con la ayuda de un mezclador estático antes de introducirse en la boquilla tal como se describe en el ejemplo 1.

45 La figura 3 presenta la morfología obtenida por microscopía electrónica de barrido, después de corte de la muestra en el sentido transversal de las fibras y preparación de la muestra mediante pulido iónico, después de pultrusión a 1 m/min de un polímero preparado con dos prepolímeros MPMDT/10T 41/59% en moles: un diácido de viscosidad 0,37 y una diamina de viscosidad 0,49, fundidos separadamente en un extrusor y mezclados con la ayuda de un mezclador estático antes de introducirse en la boquilla tal como se describe en el ejemplo 3.

Ejemplos

50 Los diferentes polímeros de los ejemplos y del ejemplo negativo se preparan conforme a los procedimientos descritos en la solicitud internacional WO 2014/064375.

La viscosidad intrínseca de los polímeros se determina conforme a la norma ISO 307:2007, a una concentración de 0,5% en peso y una temperatura de 20°C , utilizando el m-cresol.

Las imágenes de morfología se obtienen mediante microscopía electrónica de barrido, después de corte de la muestra en el sentido transversal de las fibras y preparación de la muestra mediante pulido iónico.

- 5 Las propiedades mecánicas de tracción de las placas pultrudidas se obtienen realizando ensayos en el sentido de las fibras, conforme a la norma ISO 527-4 (1997) sobre probetas de 250 mm an. x 15 mm lar., cortadas con la ayuda de una sierra de diamante.

Ejemplo negativo 1:

- 10 Se realizó un ensayo de pultrusión a 1 m/min, con la ayuda de una boquilla de pultrusión cónica de 30 cm de largo, tal como la descrita en el artículo "Thermoplastic pultrusion process: modeling and optimal conditions for fibers impregnation", Journal of Reinforced Plastics and Composites, 32, 1285-1294 (2013), y de un polímero termoplástico de composición MPMDT/10T 41/59% en moles, de viscosidad intrínseca 0,99, introducido en la boquilla con la ayuda de un extrusor.

La cantidad de fibra es de 60% en volumen. La morfología presenta un gran número de porosidades, como lo confirma la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido presentada en la figura 1.

La tensión de rotura obtenida es de 786 MPa.

- 15 Ejemplo 1:

Se realizó un ensayo similar, a 0,3 m/min, utilizando esta vez dos prepolímeros

MPMDT/10T 41/59% en moles: un diácido de viscosidad 0,37 y una diamina de viscosidad 0,49, fundidos separadamente en un extrusor y mezclados con la ayuda de un mezclador estático antes de introducirse en la boquilla. La cantidad de fibra es de 60% en volumen.

- 20 El estado de impregnación de las fibras es mucho mejor, como lo confirma la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido presentada en la figura 2, con una ausencia de porosidad.

En cambio, se pueden observar algunas fisuras, probablemente debido a una masa molar insuficiente del producto en la boquilla.

La tensión de rotura obtenida es de 1098 MPa.

- 25 Ejemplo 2:

Se realizó un ensayo similar al ejemplo 1, utilizando hornos de infrarrojos después de la boquilla de pultrusión, para llevar el polímero a una temperatura alrededor de 300°C para realizar una pospolimerización para mejorar las propiedades mecánicas. La cantidad de fibra es de 60% en volumen.

El estado de impregnación de las fibras es excelente, y no se detecta ninguna fisura.

- 30 La tensión de rotura obtenida es de 1391 MPa.

Ejemplo 3:

Se realizó un ensayo similar al ejemplo 1, pero se aumentó la velocidad a 1 m/min, y utilizando hornos de infrarrojos después de la boquilla de pultrusión, para llevar el polímero a una temperatura alrededor de 300°C.

El estado de las fibras es excelente, y no se detecta ninguna fisura, como se muestra en la figura 3.

- 35 La tensión de rotura es de 1372 MPa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material compuesto termoplástico en molde abierto, comprendiendo dicho material fibras de refuerzo y una matriz termoplástica de poliamida que impregna dichas fibras, caracterizado porque dicha matriz es una poliamida semicristalina con una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 80°C, preferiblemente de al menos 90°C y más preferiblemente de al menos 100°C, y con una temperatura de fusión T_f inferior o igual a 280°C y superior a 200°C, preferiblemente superior a 220°C, preparada in situ por polimerización en masa en estado fundido por policondensación, de una composición precursora reactiva que comprende conforme a A al menos un primer prepolímero de poliamida A1 que lleva dos funciones idénticas X (X y X) o Y (Y y Y), y al menos un segundo prepolímero de poliamida A2 que lleva dos funciones idénticas X (X y X) o Y (Y y Y), diferentes de las de A1, y correactivas en comparación con las de A1 o de una composición precursora que comprende, conforme a B, al menos un prepolímero que lleva (sobre la misma cadena) dos funciones diferentes X y Y correactivas entre ellas o de una composición precursora conforme a mezcla de (A + B), con dichas funciones X y Y siendo respectivamente carboxi (X) y amina (Y) y a la inversa (Y y X), midiéndose dichas temperaturas de transición vítrea T_g y de fusión T_f con la ayuda de un calorímetro diferencial de barrido (DSC), después de una segunda pasada de calentamiento, según, respectivamente, la norma ISO 11357-2:2013 y 11357-3:2013, con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 20°C/min, en el que dicho procedimiento comprende las etapas sucesivas siguientes:

i) preparación de la mezcla reactiva A: (A1 + A2) o de la mezcla reactiva (A + B):(A1 + A2 + B) por mezcla de los compuestos en estado fundido o fusión de dicho prepolímero B si es el único componente de dicha composición reactiva precursora, a una temperatura superior a la de la temperatura de fusión T_f de la mezcla A o de la mezcla (A + B) o de la T_f de dicho polímero B, si es el único componente de dicha composición precursora,

ii) impregnación continua de dichas fibras mediante dicha composición precursora reactiva, que es la mezcla A o (A+B) o dicho prepolímero B según proceda, en estado fundido, con una viscosidad < 100 Pa.s, más preferencialmente < 50 Pa.s, más preferiblemente < 10 Pa.s en las condiciones de impregnación, en una cámara de impregnación (2) de calentamiento abierta, estando dicha impregnación seguida de una preformación a la salida de la cámara de impregnación (2) por medio de una boquilla (3), determinándose dicha viscosidad en estado fundido con un reómetro Physica MCR301, con lavado de nitrógeno a la temperatura dada, bajo cizallamiento de 100 s⁻¹, entre dos planos paralelos de diámetro de 50 mm.

iii) polimerización in situ mediante policondensación en estado fundido en masa en dicha cámara de impregnación (2) y/o fuera de dicha cámara de impregnación, en una zona dedicada (4) separada de dicha cámara de impregnación (2) y de una boquilla (3) de preformación de dicho material, y con dicha zona (4) situada a continuación de la cámara de impregnación y de dicha boquilla (3), y con una duración y una temperatura de polimerización, controladas de modo que la temperatura de polimerización sea superior a la temperatura de fusión T_f de dicha poliamida matriz termoplástica,

iv) enfriamiento de dicho material,

y teniendo dicha poliamida final de dicha matriz y dichos prepolímeros A1, A2 o B la misma composición en motivos de amida, teniendo dichos motivos de amida su origen en:

a) un compuesto diácido que tiene de 95 a 100%, preferiblemente hasta 100% en moles de estructura tereftálica, con presencia de 0 a 5% en moles de diácido isoftálico, siendo preferiblemente a) hasta 100% de diácido tereftálico,

b) un compuesto de diamina compuesto de:

b1) de 55 a 85%, preferiblemente de 55 a 80% en moles de una diamina lineal alifática de C₉, C₁₀, C₁₁ o C₁₂ y

b2) de 15 a 45%, preferiblemente de 20 a 45% en moles de una diamina diferente de b1), seleccionada entre:

b21) una diamina alifática monorramificada con sustituyente metilo o etilo, y con una diferencia de longitud de cadena con respecto a la diamina b1) asociada, de al menos dos átomos de carbono, siendo preferiblemente dicha diamina b2) la 2-metil-pentametilendiamina

b22) la m-xililendiamina (mXD) o

b23) una diamina alifática lineal de C₄ a C₁₈ cuando b1) es una diamina alifática lineal de C₁₀ a C₁₂ y siendo b23) una diamina de C₁₀ a C₁₈ cuando dicha diamina b1) es una diamina de C₉,

y

c) opcionalmente un aminoácido, o según el caso la lactama correspondiente de C₆ a C₁₂, preferiblemente de C₆, C₁₁ o C₁₂, y más preferiblemente de C₁₁, representando c) no más de 30% en moles con respecto a a) o con respecto a b).

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque dicha polimerización se realiza en dicha cámara de impregnación (2).
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque dicha polimerización se realiza en dicha cámara de impregnación (2) con una polimerización suplementaria, dicha pospolimerización, en dicha zona (4) separada de dicha cámara de impregnación (2) y de dicha boquilla (3).
4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque antes de la etapa i) y la etapa ii) hay una etapa de precalentamiento en una zona dedicada (1) de dichas fibras antes de la entrada en dicha cámara de impregnación (2).
5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el grado de polimerización a la salida de la boquilla (3) es idéntico al de la poliamida final buscada para dicha matriz termoplástica.
6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el grado de polimerización a la salida de la boquilla (3) es inferior al de la poliamida final buscada para dicha matriz termoplástica, y que en este caso, dicho procedimiento comporta una etapa suplementaria de pospolimerización en una zona dedicada (4) separada de dicha boquilla (3).
7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, caracterizado porque dicha zona dedicada (4) separada de dicha boquilla (3) es un horno, opcionalmente un horno a vacío, y opcionalmente hay una etapa suplementaria de dar forma a dicho material compuesto a la salida de dicho horno.
8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha cámara de impregnación (2) de calentamiento presenta un gradiente de temperatura (creciente) entre la entrada y la salida de dicha cámara de impregnación (2).
9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha poliamida comprende b1), b2) y c) y que la relación molar en % de $c/(b1+b2)$ varía de 5 a 30%, y preferiblemente de 10 a 30%.
10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicha poliamida comprende c) elegida entre el ácido 11-aminoundecanoico o el ácido 12-aminododecanoico o lauril-lactama.
11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha poliamida tiene como componentes a) el ácido tereftálico, b1) la 1,10-decametilendiamina, b2) la 1,6-hexametilendiamina o la 2-metil-pentametilendiamina (MPMD) o la mXD y c) el ácido 11-aminoundecanoico o el ácido 12-aminododecanoico o lauril-lactama.
12. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicha poliamida tiene como componentes a) el ácido tereftálico, b1) la 1,10-decametilendiamina, b2) la 1,6-hexametilendiamina y c) el ácido 11-aminoundecanoico.
13. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicha poliamida tiene como componentes a) el ácido tereftálico, b1) la 1,10-decametilendiamina, b2) la 1,6-hexametilendiamina y c) el ácido 12-aminoundecanoico.
14. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque b1) es la 1,10-decametilendiamina y b2) se elige entre MPMD o mXD y a) es el ácido tereftálico.
15. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la relación molar de $b1/(b1+b2)$ varía de 55 a 75%, y la relación molar de $b2/(b1+b2)$ varía de 25 a 45%.
16. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque dicha composición precursora reactiva comprende al menos una nanocarga de origen carbónico elegida entre: negro de humo, grafenos, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, añadiéndose dicha nanocarga en forma previamente dispersada en al menos un constituyente a), b) o c) el más fluido.
17. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se trata de una pultrusión con dichas fibras estando pultrudidas en continuo.
18. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque dicha composición precursora comprende además de dichos prepolímeros un aditivo que absorbe la radiación de un láser UV a una longitud de onda específica o de un calentamiento IR o de un calentamiento por microondas o de un calentamiento por inducción, para las necesidades de calentamiento de dicho material compuesto, en particular pultruido, antes de una operación de transformación complementaria, en particular a la pultrusión, o por termoestampado o por sobremoldeo.
19. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque dichas fibras son fibras largas de $L/D > 1000$, preferiblemente > 2000 .

20. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque dichas fibras se seleccionan entre las fibras minerales, preferiblemente de vidrio, de carbono o de basalto, en particular de vidrio o de carbono, o entre las sintéticas, preferiblemente las fibras de aramidas o de poli(aril éter cetonas).
- 5 21. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque se refiere a la fabricación de una pieza de estructura a base de dicho material compuesto.
22. Procedimiento conforme a la reivindicación 21, caracterizado porque dicha pieza es una pieza dentro del ámbito del transporte terrestre, ferroviario, marítimo, aeronáutico o aeroespacial, o en la construcción mecánica o en la construcción o en los parques y atracciones, o para hacer un refuerzo de escudos o de paneles de protección contra el impacto de proyectiles.
- 10 23. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 21 o 22, caracterizado porque dicha pieza de estructura es una pieza de automóvil, eventualmente insertada dentro de una estructura metálica como la carrocería en bruto de un vehículo, sometida eventualmente a un ciclo de tratamiento termoquímico por cataforesis.

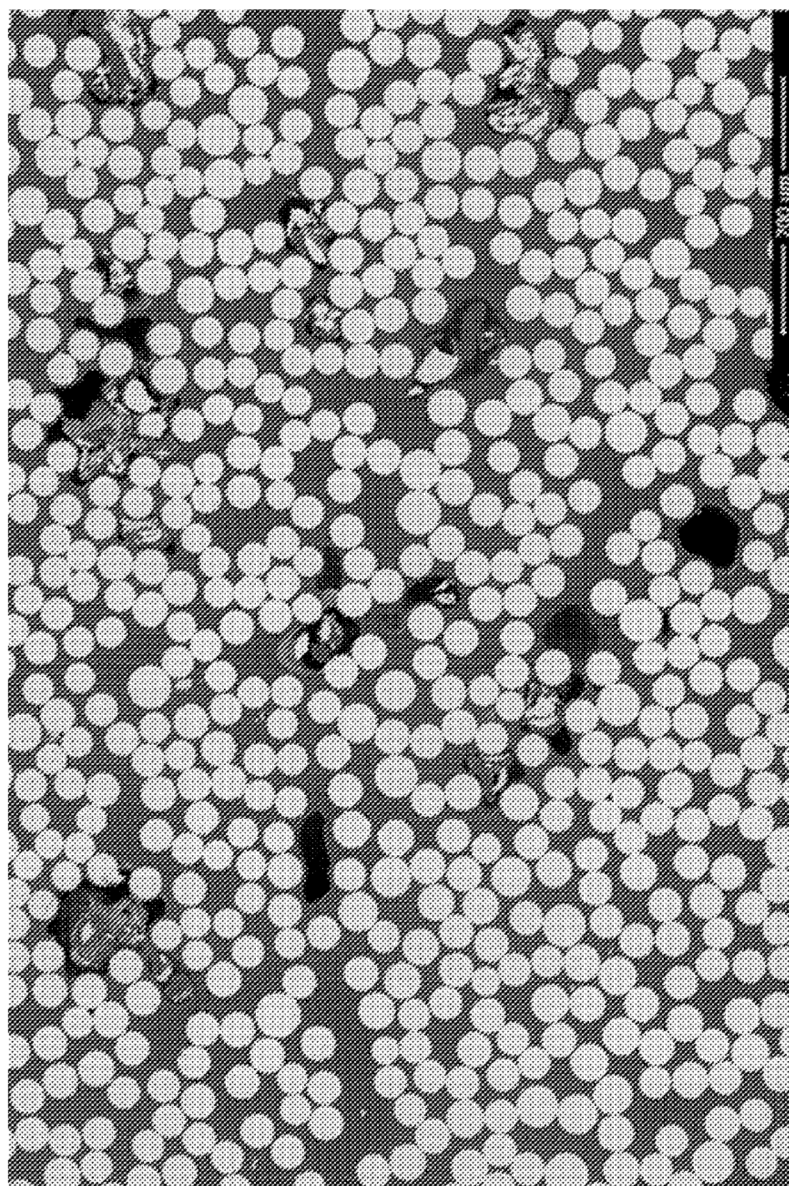


Figura 1

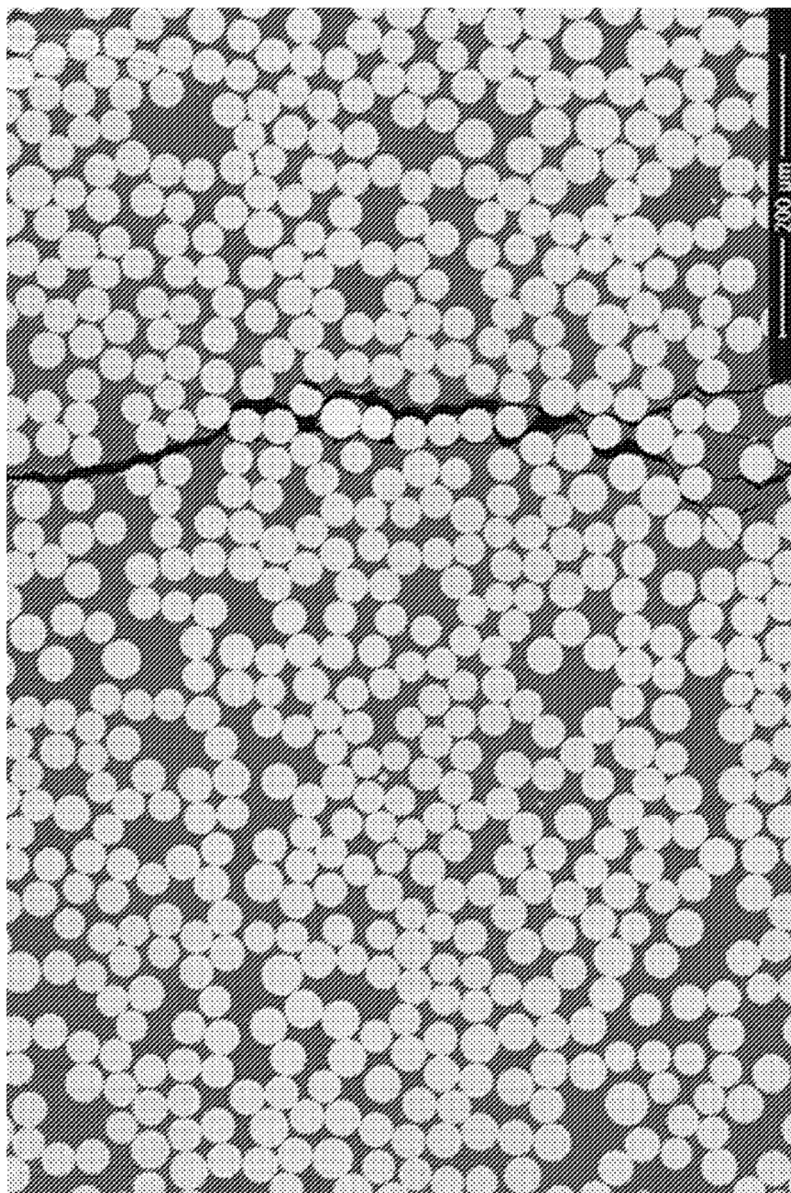


Figura 2

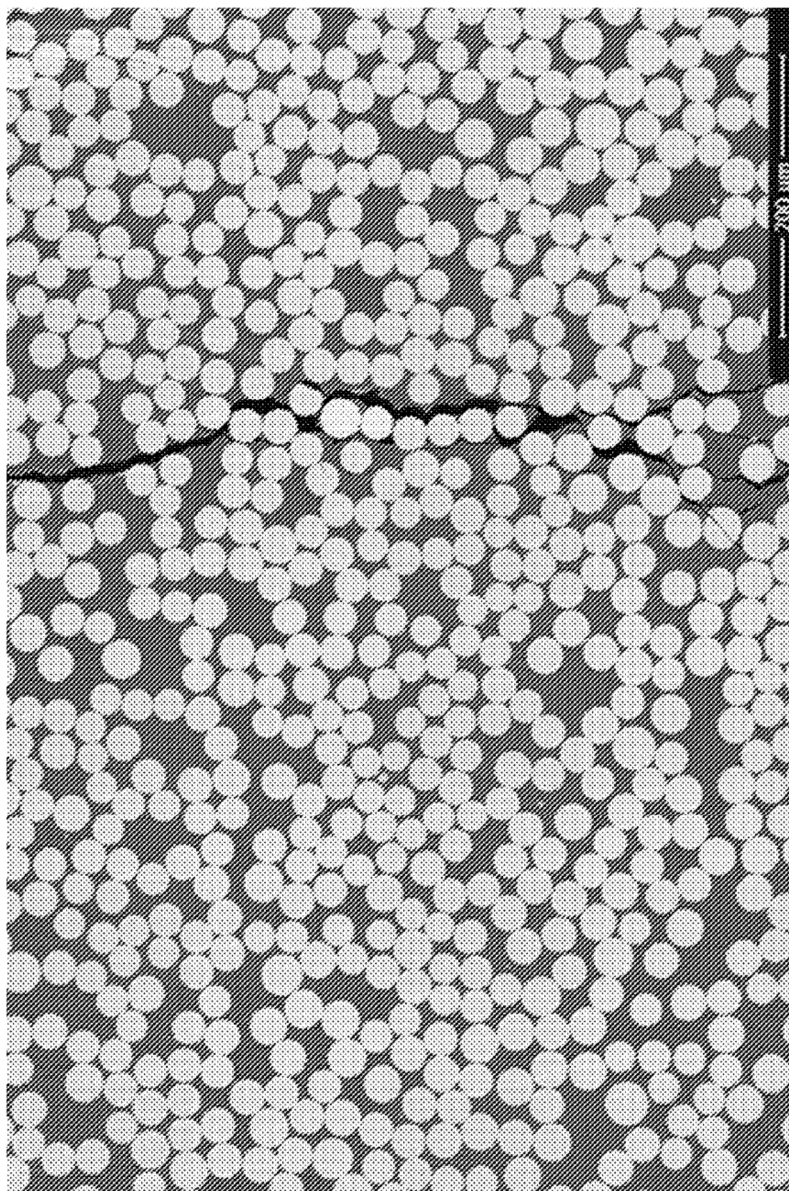


Figura 2

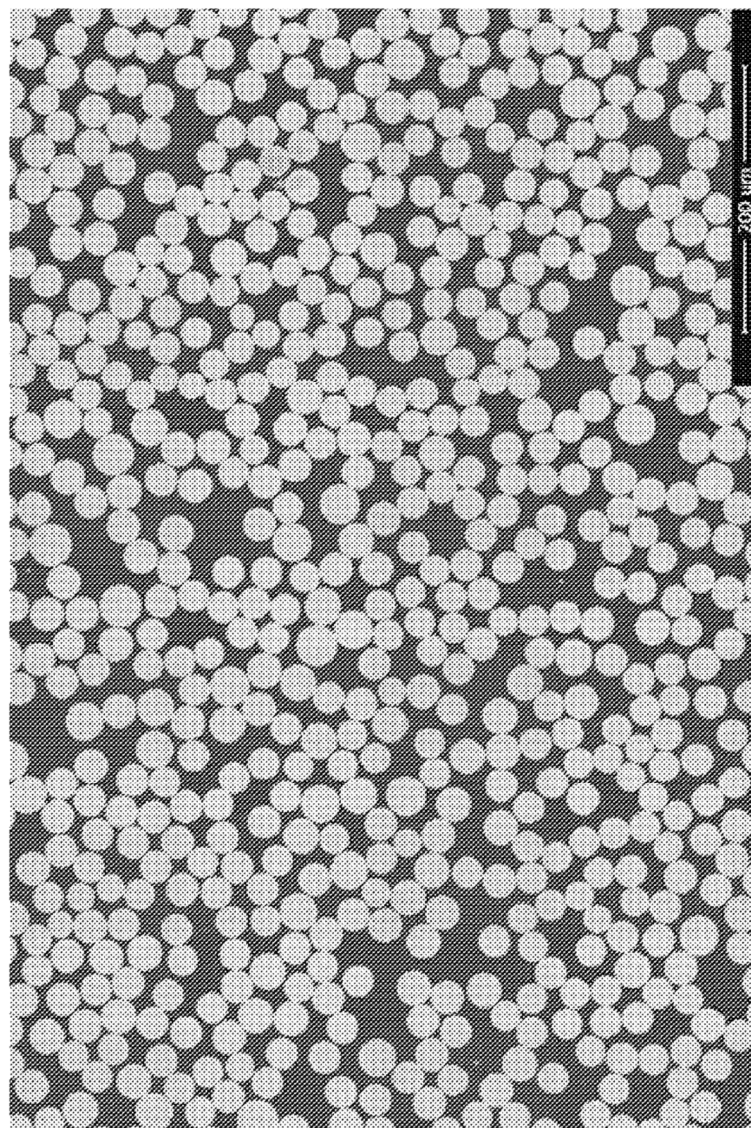


Figura 3