ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 376 128

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01) C08K 7/06 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 07792059 .3
- (96) Fecha de presentación: **07.08.2007**
- Número de publicación de la solicitud: 2053078
 Fecha de publicación de la solicitud: 29.04.2009
- (54) Título: PREIMPREGNADO Y MATERIAL COMPUESTO REFORZADO CON FIBRAS DE CARBONO.
- 30 Prioridad: 07.08.2006 JP 2006214398 20.11.2006 JP 2006312531 20.02.2007 JP 2007038974
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 09.03.2012
- Fecha de la publicación del folleto de la patente: 09.03.2012

(73) Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. 1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME CHUO-KU TOKYO, 103-8666, JP

(72) Inventor/es:

ARAI, Nobuyuki; NATSUME, Norimitsu; YOSHIOKA, Kenichi; KAWASAKI, Junko y TAKEZAKI, Hiroshi

(74) Agente/Representante:

Ponti Sales, Adelaida

ES 2 376 128 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

Preimpregnado y material compuesto reforzado con fibras de carbono

5 [Técnica antecedente]

[0001] Los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono son útiles debido a que tienen una resistencia, rigidez, conductividad, etc., excelentes, y se usan ampliamente como elementos estructurales en aeronaves, álabes de aerogeneradores, paneles externos en automoción y usos en informática tales como en una 10 bandeja IC o una carcasa de un ordenador portátil y sus necesidades son crecientes año a año.

[0002] El material compuesto reforzado con fibra de carbono es generalmente un material no homogéneo obtenido moldeando un material preimpregnado del que un elemento constituyente esencial es la fibra de carbono, que es una fibra de refuerzo y una matriz de resina y, de acuerdo con esto, existe una gran diferencia entre las propiedades físicas según la dirección de disposición de la fibra de refuerzo y las propiedades físicas de la otra dirección. Por ejemplo, se sabe que una resistencia al impacto expresada como una resistencia al impacto por caída, ya que se determina mediante la resistencia a la deslaminación que se mide cuantitativamente por la resistencia a la separación de capas del borde de la intercapa, no tiene como resultado una drástica mejora solo por el aumento de la resistencia de la fibra de refuerzo. En particular, los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono cuya matriz de resina es una resina termoendurecible tienen, como reflejo de la baja tenacidad de la matriz de resina, la propiedad de romperse fácilmente por una tensión procedente de una dirección diferente de la dirección de disposición de la fibra de refuerzo. De acuerdo con esto, se proponen varios medios con objeto de mejorar las propiedades físicas del material compuesto para que sea capaz de resistir la tensión procedente de una dirección diferente de la dirección de disposición fibra de refuerzo.

25

[0003] Como una de ellas, se propone un preimpregnado provisto de una capa de resina, en la que se han dispersado partículas de resina sobre la región superficial del preimpregnado. Se propone (consultar la referencia 1 de Patente), por ejemplo, un procedimiento para proporcionar un material compuesto con elevada tenacidad con resistencia térmica excelente, usando un preimpregnado provisto de una capa de resina en la que se han dispersado partículas constituidas por una resina termoplástica tal como nylon en la región superficial del preimpregnado. Y, a diferencia de esto, se propone (consultar la referencia 2 de Patente) un procedimiento para desarrollar un material compuesto de elevada tenacidad mediante una combinación de una matriz de resina, en la que se ha mejorado la tenacidad añadiendo un oligómero de polisulfona y una partícula que consiste en una resina termoendurecible. Sin embargo, estos procedimientos proporcionan por una parte una elevada resistencia al impacto en el material compuesto reforzado con fibra de carbono, pero por otra, dan como resultado la producción de una capa de resina que se convierte en una capa aislante de la intercapa. De acuerdo con esto, se produce un defecto de conductividad en la dirección del espesor, con lo que la conductividad, que es una de las características del material compuesto reforzado con fibra de carbono, disminuye significativamente, y es difícil conseguir una excelente resistencia al impacto y una conductividad que sean compatibles en el material compuesto reforzado con fibra de carbono.

40

[0004] Además, como procedimientos para mejorar la conductividad de la intercapa, se pueden considerar un procedimiento para combinar una partícula metálica en una matriz de resina de un material compuesto reforzado con fibra de carbono (consultar la referencia 3 de Patente), o un procedimiento para combinar una partícula de carbono (consultar la referencia 4 de Patente), pero en estas referencias, no se hace referencia a la compatibilidad entre una 45 resistencia al impacto y conductividad excelentes.

[Referencia 1 de Patente] memoria descriptiva de la Patente de los Estados Unidos Nº 5.028.478

[Referencia 2 de Patente] JP-H3-26750A

[Referencia 3 de Patente] JP-H6-344519A

50 [Referencia 4 de Patente] JP-H8-34864A

[Divulgación de la invención]

[Problemas que se van a resolver mediante la invención]

55

[0005] En tal caso, el objeto de la presente invención es proporcionar un preimpregnado y un material compuesto reforzado con fibras de carbono que tenga una resistencia al impacto y una conductividad excelentes conjuntamente en la dirección del espesor.

60 [Medios para resolver los problemas]

[0006] El preimpregnado de la presente invención tiene la siguiente constitución para conseguir el objeto anteriormente mencionado. Esto es, un preimpregnado que contiene una fibra de carbono [A] y una resina termoendurecible [B] y, adicionalmente, que satisface lo siguiente:

65

están contenidas una partícula de resina termoplástica [C] y una partícula conductora [D], y la relación en peso

expresada como [la Cantidad combinada de [C] (partes en peso)] / [la Cantidad combinada de [D] (partes en peso] es de 1 a 1000.

[0007] Además, el material compuesto reforzado con fibra de carbono de la presente invención se produce 5 endureciendo el preimpregnado de la presente invención para conseguir el objeto anteriormente mencionado.

[Efecto de la invención]

[0008] Mediante la presente invención, es posible obtener un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene una resistencia al impacto y una conductividad en conjunto excelentes. Mediante técnicas convencionales, únicamente es posible un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tenga una baja conductividad cuando su resistencia al impacto sea elevada o que tenga una baja resistencia al impacto cuando su conductividad sea elevada, pero mediante la presente invención, resulta posible proporcionar un material compuesto reforzado con fibra de carbono que satisfaga simultáneamente la resistencia al impacto y la conductividad.

[Breve explicación de los dibujos]

[0009]

20 [Fig. 1] Un ejemplo de una vista en sección transversal de un preimpregnado representativo.

[Fig. 2] Una gráfica que muestra la resistencia a la compresión tras el impacto y la resistividad volumétrica en relación con la relación en peso expresada como [la Cantidad combinada de [C] (partes en peso)] / [la Cantidad combinada de [D] (partes en peso)].

25 [Explicación de las referencias]

[0010]

- 1: capa de fibra de carbono (intracapa)
- 2: capa interformativa (intercapa)
- 3: partícula de resina termoplástica
- 4: partícula conductora
- 5. fibra de carbono
- 6: resina termoendurecible

35

30

[Mejor modo de llevar a cabo la invención]

[0011] Los inventores han descubierto de manera sorprendente que, como resultado de investigar duramente sobre el mecanismo de conductividad en la dirección del espesor de un material compuesto reforzado con fibra de 40 carbono que consiste en una fibra de carbono y una resina termoendurecible, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene un alto nivel de resistencia al impacto y conductividad en conjunto excelentes sin disminuir el contenido de fibra de carbono mediante, adicionalmente a la partícula de resina termoplástica que por una parte proporciona una elevada resistencia al impacto a la parte de la intercapa pero que por otra da como resultado la producción de una capa de resina que se convierte en una capa aislante en la intercapa, mediante la introducción adicional de una partícula conductora en una relación en peso especificada y se genera un preimpregnado capaz de obtener dicho material compuesto reforzado con fibra de carbono.

[0012] El preimpregnado es un material base intermedio para moldear que se prepara impregnando una fibra de refuerzo con una matriz de resina, y en la presente invención, se usa fibra de carbono como fibra de refuerzo y se usa una resina termoendurecible como la matriz de resina. En dicho preimpregnado, la resina termoendurecible está en un estado no endurecido, y tendiendo el preimpregnado y endureciéndolo, se obtiene un material compuesto reforzado con fibra de carbono. Como tema de información, simplemente endureciendo una única capa preimpregnada se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra de carbono. En un material compuesto reforzado con fibra de carbono obtenido tendiendo una pluralidad de preimpregnados y endureciendo, una porción superficial del preimpregnado se convierte en una parte intercapa del material compuesto reforzado con la fibra de carbono.

[0013] El preimpregnado de la presente invención es un preimpregnado que contiene la fibra de carbono [A] y la 60 resina termoendurecible [B] y, adicionalmente, lo siguiente:

están contenidas una partícula de resina termoplástica [C] y una partícula conductora [D], y la relación en peso expresada como [la Cantidad combinada de [C] (partes en peso)] / [la Cantidad combinada de [D] (partes en peso)] es de 1 a 1000.

35

[0014] En una realización, el preimpregnado del material compuesto reforzado con fibras de carbono que se

obtiene a partir del preimpregnado contiene la fibra de carbono [A], la resina termoendurecible [B], la partícula de resina termoplástica [C] y la partícula conductora [D]. Es por tanto un caso en el que [C] y [D] se preparan en configuración de partícula, en comparación con un caso en el que uno de ellos está en configuración de fibra o ambos están en configuración de fibra, se consiguen mejores propiedades fluentes de la resina termoendurecible y excelencia en la propiedad de impregnación de la fibra de carbono. Y, usando la partícula de resina termoplástica y la partícula conductora en combinación, cuando se añade el impacto por caída (o un impacto localizado) al material compuesto reforzado con fibra de carbono, ya que se reduce la deslaminación intercapa originada por el impacto localizado, en el caso en el que se introduce una tensión al material compuesto reforzado con la fibra de carbono después de dicho impacto, las partes de la deslaminación generadas por el impacto localizado anteriormente 10 mencionado que serían puntos de partida de una rotura por la concentración de tensiones no serían muchas, y puesto que la probabilidad de contacto de la partícula conductora con la fibra de carbono en la capa laminada es elevada para facilitar la formación de una ruta conductora, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra de carbono que presente una resistencia al impacto y una conductividad elevadas.

15 **[0015]** En una realización, el preimpregnado o el material compuesto reforzado con fibra de carbono que se puede obtener a partir del preimpregnado, contiene una partícula conductora en la cual el núcleo de la resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]. Aquí, la [E], entre las [D] anteriormente mencionadas, es aquella que tiene una realización especifica en la que una partícula conductora cuyo núcleo de la resina termoplástica está revestida con una sustancia conductora.

[0016] Las realizaciones tienen un efecto de tenacidad excelente gracias a la partícula o fibra de resina termoplástica [D] en la parte de la intercapa son excelentes desde el punto de vista que la resistencia a la deslaminación es elevada y la resistencia al impacto sigue siendo elevada cuando se suma el impacto por caída al material compuesto reforzado con fibra de carbono.

[0017] Es preferible que la fibra de carbono [A] usada en la presente invención sea, con el fin de presentar una conductividad mayor, una fibra de carbono que tenga un módulo de tracción de al menos 260 GPa, pero, a la vista de la compatibilidad con la resistencia al impacto, es preferible que sea una fibra de carbono que tenga un módulo de tracción de no más de 440 GPa. A la vista de dicho punto, es especialmente preferible que el módulo de tracción esté en el intervalo de 280 a 400 GPa, puesto que la conductividad y la resistencia al impacto pueden ser compatibles a un nivel elevado.

[0018] Adicionalmente, a la vista de la resistencia al impacto, puesto que es posible obtener un material compuesto excelente en cuanto a la resistencia al impacto y que tenga una elevada rigidez y resistencia mecánica, es preferible que sea una fibra de carbono con elongación elevada y resistencia elevada de la cual la resistencia a la tracción es de 4,4 a 6,5 GPa y la deformación por tracción es de 1,7 a 2,3%. De acuerdo con esto, a la vista de la compatibilidad de la conductividad y la resistencia al impacto, una fibra de carbono que tenga todas las características de un módulo de tracción de al menos 280 GPa, una resistencia a la tracción de al menos 4,4 GPa y una deformación por tracción de al menos un 1,7% es la más apropiada. El módulo de tracción, la resistencia a la tracción y la deformación por tracción se pueden determinar mediante la prueba de tracción en filamento descrita en el documento JIS R7601-1986.

[0019] La resina termoendurecible [B] usada en la presente invención no está especialmente limitada, siempre que sea una resina capaz de formar una estructura reticulada tridimensional mediante el progreso, al menos parcial, de una reacción de reticulación mediante calor. Como tal resina termoendurecible, se mencionan, por ejemplo, una resina de poliéster insaturado, una resina de éster de vinilo, una resina epoxi, una resina de benzoxazina, una resina de fenol, una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina formaldehído y una resina de polimida, etc., y se pueden usar también sus desnaturalizaciones así como las resinas en las que se combinan 2 tipos o más de las mismas. Y, estas resinas termoendurecibles pueden ser autoendurecibles por calor o se pueden combinar a partir de 50 las anteriores mediante un endurecedor o un acelerador del endurecimiento o similar.

[0020] Entre estas resinas termoendurecibles, se usa preferiblemente la resina epoxi que es excelente en un equilibrio entre resistencia térmica, características mecánicas y adhesión a la fibra de carbono. En particular, se usan preferiblemente aminas, fenoles o una resina epoxi de la cual el precursor es un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono. Concretamente, como resinas epoxi de tipo glicidil amina de las cuales es precursora una amina, se mencionan tetraglicidildiaminodifenilmetano, triglicidil-p-aminofenol y varios isómeros de triglicidilaminocresol. Tetraglicidildiaminodifenil metano es preferible como resina para material compuesto de material estructural de aeronaves puesto que tiene una resistencia térmica excelente.

- 60 **[0021]** Además, como resina termoendurecible, se usa preferiblemente también una resina epoxi de tipo glicidil éter cuyo precursor sea un fenol. Como tales resinas epoxi, se mencionan una resina epoxi de tipo bisfenol A, una resina epoxi de tipo bisfenol F, una resina epoxi de tipo bisfenol S, una resina epoxi de tipo fenol novolac, una resina epoxi de tipo cresol novolac y una resina epoxi de tipo resorcinol.
- 65 **[0022]** Puesto que la resina epoxi de tipo bisfenol A, la resina epoxi de tipo bisfenol F, y la resina epoxi de tipo resorcinol en estado líquido tienen baja viscosidad, es preferible usarlas en combinación con otra resina epoxi.

[0023] Además, puesto que una resina epoxi de tipo bisfenol A, que es sólida a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), proporciona una resina endurecida con una estructura de reticulación de baja densidad en comparación con una resina epoxi de tipo bisfenol A que es líquida a temperatura ambiente (aproximadamente 5 25°C), dicha resina endurecida resulta inferior en la resistencia térmica, pero mayor en tenacidad, y, de acuerdo con esto, se usa preferiblemente en combinación con una resina epoxi de tipo glicidil amina, una resina epoxi de tipo bisfenol A o una resina epoxi de tipo bisfenol F líquidas.

[0024] Una resina epoxi que tenga un esqueleto de naftaleno proporciona una resina endurecida con baja 10 absorción de agua, y, adicionalmente, con elevada resistencia térmica. Y, una resina epoxi de tipo bifenilo, una resina epoxi de tipo diciclopentadieno, una resina epoxi de tipo fenolaralquilo y una resina epoxi de tipo difenilfluoreno proporcionan también resinas endurecidas de baja absorción de agua, y se usan preferiblemente.

[0025] Una resina epoxi modificada con uretano y una resina epoxi modificada con isotiocanato proporcionan 15 resinas endurecidas que tienen una resistencia y deformación a la fractura elevadas, y se usan preferiblemente.

[0026] Estas resinas epoxi se pueden usar individualmente o se pueden usar combinándolas apropiadamente. Es preferible usarlas combinándolas con al menos una resina epoxi difuncional, y una resina epoxi trifuncional o más, puesto que la capacidad de fluir y la resistencia térmica tras el endurecimiento pueden hacerse compatibles. En particular, una combinación de una resina epoxi de tipo glicidil amina y una resina epoxi de tipo glicidil éter consigue compatibilizar la resistencia térmica y la resistencia a la hidratación. Y, la combinación de al menos una resina epoxi que sea líquida a temperatura ambiente y una resina epoxi que sea sólida a temperatura ambiente es eficaz para impartir propiedades de pegajosidad y propiedades de envoltura apropiadas al impregnado.

25 **[0027]** La resina epoxi de tipo fenol novolac o la resina epoxi de tipo cresol novolac proporcionan una resina endurecida con resistencia térmica y resistencia a la hidratación excelentes, debido a que la resistencia térmica y la baja absorción de agua son excelentes. Mediante el uso de esta resina epoxi de tipo fenol novolac o la resina epoxi de tipo cresol novolac es posible controlar las propiedades de pegajosidad y las propiedades de envoltura del preimpregnado mejorando a la vez la resistencia térmica y la resistencia a la hidratación.

[0028] Como endurecedor de la resina epoxi, se puede usar uno que sea un compuesto que tiene un grupo activo capaz de reaccionar con el grupo epoxi. Como endurecedor, es adecuado un compuesto que tenga un grupo amino, un grupo anhídrido o un grupo azido. Como el endurecedor, más concretamente, se mencionan, por ejemplo, diciandiamida, diaminodifenil metano o diversos isómeros de diaminodifenil sulfona, ésteres de ácido aminobenzoico, varios anhídridos ácidos, una resina de fenol novolac, una resina de cresol novolac, un compuesto de polifenol, un derivado de imidazol, una amina alifática, tetrametilguanidina, una amina de adición a tiourea, anhídridos de ácido carboxílico tales como anhídrido de ácido metilhexahidroftálico, una hidrazida carboxílica, una amida carboxílica, unos complejos de polimercaptano y ácido de Lewis tales como el complejo BF₃ etilamina. Se pueden usar estos endurecedores solos o en combinación.

[0029] Mediante el uso de una diamina aromática como endurecedor, se puede obtener una resina endurecida con excelente resistencia térmica. En particular, algunos isómeros de diaminodifenil sulfona son los más apropiados para obtener una resina endurecida con resistencia térmica excelente. Como cantidad de adición de la diamina aromática como endurecedor, es preferible añadir una cantidad estequiométricamente equivalente, pero en algunas 45 circunstancias, por ejemplo, usando aproximadamente 0,7 a 0,8 de la cantidad equivalente, se puede obtener una resina endurecida con módulo elevado.

[0030] Además, mediante el uso de una combinación de diciandiamida con un compuesto de urea, por ejemplo, con 3,4-diclorofenil-1,1-dimetilurea, o mediante el uso de un imidazol como endurecedor, se consiguen una resistencia térmica y una resistencia a la hidratación elevadas, incluso aunque se endurezca a una temperatura relativamente baja. Un endurecimiento mediante el uso de un anhídrido de ácido proporciona, en comparación con un endurecimiento mediante un compuesto de amina, una resina endurecida con absorción baja de agua. A diferencia de eso, mediante el uso de un endurecedor latente de la misma, por ejemplo, un endurecedor microencapsulado, se mejora la estabilidad durante el almacenamiento del preimpregnado y, especialmente, las propiedades de pegajosidad o las propiedades de envoltura apenas cambian incluso cuando se mantienen a temperatura ambiente.

[0031] Además, es también posible combinar esta resina epoxi y el endurecedor, o un producto de prerreacción de una parte de los mismos en la composición. Este procedimiento es eficaz para el control de la viscosidad o para la 60 mejora de la estabilidad durante el almacenamiento en algunos casos.

[0032] Es también preferible usar la mezcla y la disolución de la resina termoplástica en la resina termoendurecible anteriormente mencionada. Como tales resinas termoplásticas, en general, es preferible tener una resina termoplástica que tenga, en la cadena principal, un enlace seleccionado a partir de un enlace carbono-carbono, un 65 enlace amida, un enlace imida, un enlace éster, un enlace éter, un enlace carbonato, un enlace uretano, un enlace tioéter, un enlace sulfona y un enlace carbonilo, pero puede estar contenida parcialmente una estructura reticulada.

Y, ésta puede tener cristalinidad o puede ser amorfa. En particular, es preferible que al menos 1 tipo de resina seleccionada entre el grupo que consiste en una poliamida, un policarbonato, un poliacetal, un óxido de polifenileno, un sulfuro de polifenileno, un poliarilato, un poliester, una poliamidaimida, una poliimida, una polieterimida, una poliimida que tenga la estructura de un feniltrimetillindano, una polisulfona, una polietersulfona, una polietercetona, una polieterétercetona, una polieteriteriterite y un polibenzimidazol se mezcle y disuelva en la resina termoendurecible.

[0033] Como tales reinas termoplásticas, se puede usar un polímero comercialmente disponible, o se puede usar lo que se denomina un oligómero cuyo peso molecular sea inferior al del polímero comercialmente disponible. Como oligómero, es preferible un oligómero que tenga en su extremo o en la cadena molecular, un grupo funcional capaz de reaccionar con la resina termoendurecible.

[0034] En el caso en el que se use una mezcla de la resina termoendurecible y de la resina termoplástica, se obtiene un mejor resultado que en el caso en que se use sola. La fragilidad de la resina termoendurecible queda contrarrestada por la tenacidad de la resina termoplástica, y además, la dificultad de moldear la resina termoplástica esta contrarrestada por la resina termoendurecible, y se obtiene una resina base con un buen equilibrio. Una relación de uso (partes en peso) de la resina termoendurecible y la resina termoplástica está, a la vista del equilibrio, preferiblemente en el intervalo de 100:2 a 100:50, y más preferiblemente, en el intervalo de 100:5 a 100:35.

20 [0035] Además, en la resina termoendurecible anteriormente mencionada, con el fin de mejorar la conductividad del material compuesto reforzado con fibra de carbono mediante el aumento de la probabilidad de contacto de las fibras de carbono entre sí, es preferible usar mediante mezcla un relleno conductor. Como tales rellenos conductores, se mencionan un negro de humo, un nanotubo de carbono, una fibra de carbono que crece con vapor (VGCF), un fullereno, una nanopartícula metálica, y se pueden usar solos o en combinación. Entre ellos, se usa preferiblemente un negro de humo que es barato y tiene un efecto elevado, y como tales negros de humo, se pueden usar, por ejemplo, un negro de horno, un negro de acetileno, un negro térmico, un negro canal, un ketjen black, y se usa preferiblemente un negro de humo en el que se mezclan 2 tipos o más de ellos. El relleno conductor aquí mencionado es una partícula conductora de fibra que tiene un diámetro promedio más pequeño (generalmente de 0,1 veces o menos) que los diámetros promedio de la partícula conductora [D] (en las realizaciones, una partícula conductora en la cual el núcleo de la resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]).

[0036] En una realización de la presente invención, puesto que la partícula o fibra de resina termoplástica [C] se usa como un componente esencial, se puede conseguir una excelente resistencia al impacto. Como materiales para la partícula o fibra de resina termoplástica [C] de la presente invención, se pueden usar los mismos materiales que se van a usar en las diversas resinas termoplásticas anteriormente ejemplificadas como resinas termoplásticas mezclándolos y disolviéndolos en la resina termoendurecible. Entre ellos, es más preferible la poliamida, que puede mejorar en gran medida la resistencia al impacto por su excelente tenacidad. Entre las poliamidas son preferibles Nylon 12, nylon 11 o un copolímero de nylon 6/12, puesto que son especialmente buenas en la resistencia a la adhesión con la resina termoendurecible [B], y la resistencia a la deslaminación del material compuesto reforzado con fibra de carbono en el momento del impacto de la gota es elevada, y el efecto en la mejora de la resistencia al impacto es alto.

[0037] En el caso en el que se use una partícula de resina termoplástica como [C], puede ser también aceptable como forma de la partícula de resina termoplástica, la forma esférica, no esférica, porosa, espicular, de tipo bigote, o con forma de copo, pero es preferible la forma esférica ya que tiene una excelente propiedad de impregnación de las fibras de carbono debido a que no disminuye la capacidad de fluir de la resina termoendurecible, o debido a que la deslaminación intercapa, generada por un impacto localizado cuando se añade un impacto por caída (o impacto localizado) al material compuesto reforzado con la fibra de carbono, es más reducida, y las partes de la deslaminación, originadas por el impacto localizado anteriormente mencionado, que son puntos de partida de rotura por concentración de tensiones en el caso en el que se añada una tensión al material compuesto reforzado con la fibra de carbono, no son muchas, y se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tenga una elevada resistencia al impacto.

[0038] En el caso en el que se use una fibra de resina termoplástica como [C], como forma de la resina de fibra termoplástica se pueden usar la fibra corta o la fibra larga. En el caso de fibra corta, es posible un procedimiento en el que se usan fibras cortas de la misma manera que las partículas que se muestran en el documento JP-02-69566A, o un procedimiento en el que se usan fibras cortas tras procesarse en un trenzado. En el caso de fibra larga, es posible un procedimiento en el que se disponen fibras largas en paralelo sobre una superficie preimpregnada como se muestra en el documento JP-04-292634A o un procedimiento en el que se disponen aleatoriamente como se muestra en el documento WO94/016003A. Además. Se puede usar tras procesarse en materiales base de tipo lámina tales como tejidos tejidos como se muestra en el documento JP-H02-32843A, un tejido no tejido como se muestra en el documento WO94016003A, o un tejido tejido a mano. Y, se puede emplear también una oblea de fibra corta, una hebra cortada, una fibra molturada, o un procedimiento en el que las fibras cortas se preparan en un hilado bobinado y se disponen en paralelo o en aleatorio, o se procesan en un tejido tejido o en un tejido tejido a mano

[0039] En la presente invención, en el caso en el que se use una partícula conductora como [D], la partícula conductora puede ser al menos una partícula que actúa como un buen conductor eléctrico, y no se limita a aquellas consistentes solo en un conductor. Preferiblemente, es una partícula cuya resistividad volumétrica es de 10 a 10⁻⁹ Ωcm, más preferiblemente 1 a 10⁻⁹ Ωcm y aún más preferiblemente 10⁻¹ a 10⁻⁹ Ω. Si la resistividad volumétrica es demasiado elevada no se puede obtener una conductividad suficiente en el interior del material compuesto reforzado con fibra de carbono. Como partículas conductoras se pueden usar, por ejemplo, una partícula metálica, partículas de polímero conductor tales como partícula de poliacetileno, partícula de polianilina, partícula de polipirrol, partícula de politiofeno, partícula de polisiotianafteno o partícula de polietilendihidroxitiofeno, o se puede usar una partícula de carbono, y otra diferente de esta, una partícula cuyo núcleo de material inorgánico está revestido con una sustancia conductora. Entre ellas, puesto que presentan una conductividad y estabilidad elevadas, se prefieren usar preferiblemente la partícula de carbono, la partícula cuyo núcleo de material inorgánico está revestido con una sustancia conductora o la partícula cuyo núcleo de material orgánico está revestido con una sustancia conductora o la partícula cuyo núcleo de material orgánico está revestido con una sustancia conductora o la partícula cuyo núcleo de material orgánico está revestido con una sustancia conductora

- 15 **[0040]** En particular, cuando se usa una resina termoplástica como material orgánico y se usa la partícula cuyo núcleo de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora, esto es preferible, ya que se puede obtener una resistencia al impacto aún más excelente obtenida en el material compuesto reforzado con fibra de carbono.
- 20 **[0041]** Como resistividad volumétrica mencionada aquí, se ajusta una muestra a una celda cilíndrica que tiene 4 electrodos sonda, se miden el valor del espesor y de la resistividad de la muestra en la condición en la que se añade una presión de 60 MPa a la muestra, y se toma un valor calculado a partir de ella como la resistividad volumétrica
- [0042] En la partícula conductora [D] del tipo revestido con la sustancia conductora, la partícula conductora está constituida con el material inorgánico o el material orgánico que es el núcleo o centro y la capa conductora consistente en la sustancia conductora, y como deseada, se puede proporcionar una capa adhesiva que se menciona posteriormente entre el núcleo o centro y la capa conductora.
- [0043] En la partícula conductora [D] del tipo revestido con la sustancia conductora, como material inorgánico que se va a usar como núcleo o centro, se puede mencionar un óxido inorgánico, un complejo inorgánico-orgánico, y 30 carbono.
 - [0044] Como óxido inorgánico, por ejemplo, se mencionan un óxido inorgánico individual y un óxido inorgánico complejo de 2 tipos o más tales como sílice, alúmina, zirconita, titanita, sílice alúmina o sílice zirconita.
- 35 **[0045]** Como complejo inorgánico-orgánico, se mencionan, por ejemplo, poliorganosiloxano que se puede obtener por hidrólisis de alcóxido metálico y/o alquilalcóxido metálico.
- [0046] Además, como carbono, se usa preferiblemente un carbono cristalino o un carbono amorfo. Como carbono amorfo, se mencionan concretamente "Bellpearl" (marca comercial) C-600, C-800, C-2000 (producido por Kanebo,
 40 Ltd.), "NICABEADS" (marca comercial) ICB, PC, MC (producido por Nippon Carbon Co. Ltd.)
- [0047] En la partícula conductora [D] de un tipo revestido con una sustancia conductora, en el caso en el que se use un material orgánico como núcleo o centro se mencionan, como los materiales orgánicos usados como núcleo o centro, resinas termoendurecibles tales como una resina de poliéster insaturado, una resina de vinil éster, una resina de epoxi, una resina de benzoxazina, una resina de fenol, una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina formaldehído y una resina de poliimida, resinas termoplásticas tales como resina de poliamida, una resina de fenol, una aminoresina, una resina acrílica, una resina de etileno acetato de polivinilo, una resina de poliéster, una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina formaldehído, una resina de alquido, una resina de poliimida, una resina de poliuretano, y una resina de divinilbenceno. Y, se pueden complejar y usar 2 tipos o más de lis materiales mencionados. Entre ellos, se usan preferiblemente una resina acrílica o resina de divinilbenceno que tiene una excelente resistencia al impacto.
- [0048] Como resina termoplástica usada como material del núcleo o centro de la partícula conductora [E] que se usa en las realizaciones de la presente invención es posible usar las mismas que los diversos tipos anteriormente 55 ejemplificados de resinas termoplásticas que se usan como resina termoplástica, mezclándolas y disolviéndolas en la resina termoendurecible. Entre ellas, es preferible usar como material del núcleo o centro una resina termoplástica con una velocidad de liberación de energía de deformación (G_{1c}) de 1500 a 50000 J/m². Más preferiblemente es de 3000 a 40000 J/m², aún de manera más preferible, de 4000 a 30000 J/m². Cuando la velocidad de liberación de la energía de deformación (G_{1c}) es demasiado pequeña, la resistencia al impacto del material compuesto reforzado con la fibra de carbono puede ser insuficiente, y cuando es demasiado grande, la rigidez del material compuesto reforzado con fibra de carbono puede disminuir. Como tales resinas termoplásticas, por ejemplo, se usan preferiblemente una poliamida, una poliamidamida, una polietersulfona, una polieterimida. Entre las poliamidas, se prefiere el uso de poliamidas, nylon 12, nylon 11 o el copolímero de nylon 6/12. La evaluación de G_{1c} es mediante el uso de una placa de resina preparada mediante moldeo de la resina termoplástica que el material del núcleo o centro de [E], llevado a cabo mediante el procedimiento de tensión compacto o el procedimiento de tensión doble prescrito en la norma ASTM D 5045-96.

[0049] En el caso de que se use una partícula conductora cuyo núcleo de resina termoplástica esté revestido con una sustancia conductora como [E], como forma de la partícula de resina termoplástica, puede ser también aceptable la forma esférica, no esférica, porosa, espicular, de tipo bigote, o con forma de copo pero es preferible la forma esférica puesto que tiene una excelente propiedad de impregnación de las fibras de carbono debido a que no disminuye la capacidad de fluir de la resina termoendurecible. Y, puesto que la deslaminación intercapa, generada por un impacto localizado cuando se añade un impacto por caída (o impacto localizado) al material compuesto reforzado con fibra de carbono, es más reducida, las partes de la deslaminación, originadas por el impacto anteriormente mencionado, que son los puntos de partida de la rotura por concentración de tensiones en el caso en el que se añada tensión al material compuesto reforzado con fibra de carbono, no son muchas, y puesto que la probabilidad de contacto con las fibras de carbono en la capa laminada es elevada para preparar unas rutas conductoras fáciles de formar, es preferible puesto que es posible obtener un material compuesto reforzado con fibra de carbono que realice una resistencia al impacto y conductividad elevadas.

15 **[0050]** En las realizaciones en las que la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E], como el material conductor anteriormente mencionado que reviste el núcleo o centro, se puede mencionar un metal o carbono. Y, en dicho [E], una capa conductora está constituida con la sustancia conductora anteriormente mencionada sobre la superficie del núcleo o centro de resina termoplástica, pero dicha capa conductora puede ser una película continua de metal o carbono, o puede ser un agregado de sustancia conductora fibrosa o particulada tal como una fibra conductora, un negro de humo o una partícula fina de metal. Y, se puede proporcionar una capa de adhesión que se menciona posteriormente entre la resina termoplástica que es el núcleo o centro y la capa conductora.

[0051] Como la sustancia conductora que constituye la capa conductora en la partícula conductora [D] del tipo revestido con una sustancia conductora (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]) son aceptables los materiales que actúan como un conductor eléctricamente bueno y no está limitados a los que consisten solo en un conductor. Preferiblemente, es un material cuya resistividad volumétrica es de 10 a 10⁻⁹ Ωcm, más preferiblemente, de 1 a 10⁻⁹ Ωcm, aún de manera más preferible 10⁻¹ a 10⁻⁹ Ω. Cuando la resistividad volumétrica es demasiado elevada, en el material compuesto 30 reforzado don fibra de carbono, no se puede obtener una conductividad suficiente. Por ejemplo, se mencionan el carbono o metal, y dicha capa conductora puede ser una película continua de carbono o metal, o un agregado de sustancias conductoras fibrosas o particuladas.

[0052] En el caso en el que se use carbono como sustancia conductora, se usan preferiblemente los negros de humo tales como negro canal, negro térmico, un negro de horno, un ketjen black, y una fibra hueca de carbono. Entre ellos, se usa preferiblemente una fibra hueca de carbono, y su diámetro externo es preferiblemente de 0,1 a 1000 nm, más preferiblemente de 1 a 100 nm, Cuando el diámetro externo de la fibra hueca de carbono es demasiado pequeño o demasiado grande, puede ser difícil producir dichas fibras huecas de carbono.

- 40 **[0053]** La fibra hueca de carbono anteriormente mencionada puede tener una capa de grafito formada en su superficie. En este momento un número total de capas de grafito constituyente es de, preferiblemente 1 a 100 capas, más preferiblemente de 1 a 10 capas, aún más preferiblemente, de 1 a 4 capas, y de manera especialmente preferible, una tiene 1 a 2 capas.
- 45 **[0054]** En el caso en el que se use un metal como sustancia conductora, cualquier metal es aceptable, pero preferiblemente, su potencial normal de electrodo es de -2,0 a 2,0 V, y más preferiblemente de -1,8 a 1,8V. Cuando el potencial normal de electrodo es demasiado bajo, es inestable y puede no ser preferible a la vista de la seguridad, y cuando es demasiado elevado, la procesabilidad o productividad pueden disminuir. Aquí el potencial de electrodo se expresa como diferencia entre el potencial de electrodo cuando se sumerge un metal en una disolución que contiene su ion metálico y el potencial normal del electrodo de hidrógeno (electrodo de platino sumergido en una disolución de HCl 1 N con contacto con hidrógeno a 1 atm). Por ejemplo, Ti: -1,74 V, Ni: -0,26 V, Cu: 0,34 V, Ag: 0,80 V y Au: 1,52 V.

[0055] En el caso en el que se use el metal anteriormente mencionado, es preferible que se use un metal mediante revestimiento. Como metales preferibles, puesto que se puede evitar la corrosión basada en la diferencia de potencial con fibra de carbono, se usan, platino, oro, plata, cobre, estaño, níquel, titanio, cobalto, cinc, hierro, cromo, aluminio, y, entre ellos, ya que presentan una elevada conductividad de resistividad volumétrica de 10 a 10-9 Ωcm y estabilidad, se usan de manera especialmente preferible platino, oro, plata, cobre, estaño, níquel, o titanio. Mientras, se pueden usar estos metales solos, o se pueden usar como una aleación cuyos componentes principales son estos metales.

[0056] Como procedimientos para llevar a cabo un revestimiento metálico usando el metal anteriormente mencionado, se usan preferiblemente un revestimiento húmedo y un revestimiento seco. Como revestimiento húmedo, se pueden emplear procedimientos tales como el revestimiento electrolítico, el revestimiento por desplazamiento y el electrorrevestimiento, pero entre ellos, ya que es posible llevar a cabo el revestimiento de un no conductor, se usa preferiblemente el procedimiento de revestimiento mediante electrolisis. Como revestimiento seco,

se pueden emplear procedimientos tales como la deposición de vapor a vacío, CVD de plasma (deposición de vapor químico), deposición óptica de vapor químico, revestimiento iónico y sublimación catódica, pero puesto que es posible obtener un excelente contacto estrecho a baja temperatura, se emplea preferiblemente el procedimiento de sublimación catódica.

5

[0057] Además, el revestimiento metálico puede ser una película de revestimiento de un único metal o una película de revestimiento de una pluralidad de capas de una pluralidad de metales. En el caso en el que se lleva a cabo un revestimiento metálico, es preferible que se forme la superficie más externa con una película de revestimiento de una capa que consiste en oro, níquel, cobre o titanio. Poniendo la superficie más externa con el metal anteriormente 10 mencionado, es posible reducir un valor de resistencia a la conexión o estabilizar la superficie. Por ejemplo, cuando se forma una capa de oro, se emplea preferiblemente un procedimiento en el que se forma una capa de níquel mediante revestimiento electrolítico de níquel, y después de esto, se forma una capa de oro mediante revestimiento de oro por desplazamiento.

- 15 [0058] Además, es también preferible usar una partícula fina de metal como sustancia conductora constituyente de la capa conductora. En este caso, como metal que se va a usar como la partícula fina de metal, con el fin de evitar una corrosión debida a la diferencia de potencial con la fibra de carbono, se usan preferiblemente platino, oro, plata, cobre, estaño, níquel, titanio, cobalto, cinc, hierro, cromo, aluminio, o una aleación que contenga estos metales como componentes principales, u óxido de estaño, óxido de indio, óxido de indio estaño (ITO). Entre ellos, debido a la elevada conductividad y estabilidad, se usan de manera especialmente preferible platino, oro, plata, cobre, estaño, níquel, titanio o una aleación que los contenga como componentes principales. Así, en este momento, partícula fina significa una partícula que tiene un diámetro promedio más pequeño (usualmente, se entiende 0,1 veces o menos) que el diámetro promedio de la partícula conductora [D].
- 25 **[0059]** Como procedimiento de revestimiento del núcleo o centro con la partícula fina anteriormente mencionada, se usa preferiblemente una técnica de unión mecanoquímica. La unión mecanoquímica es un procedimiento para crear una partícula fina de material compuesto en la que una pluralidad de diferentes partículas de material se unen mecanoquímicamente en un nivel molecular añadiendo energía mecánica para crear un fuerte nanoenlace en su interfase y, en la presente invención, la partícula fina de metal se une al material inorgánico o al núcleo o centro del 30 material orgánico, para revestir dicho núcleo o centro con la partícula fina de metal.
- [0060] En el caso en el que la partícula fina de metal esté revestida sobre el núcleo de material inorgánico o material orgánico (incluyendo resinas termoplásticas), un diámetro de partícula de esta partícula fina de metal tiene preferiblemente de 1/1000 a 1/10 veces el diámetro promedio de partículas del núcleo, más preferiblemente de 1/500 a 1/100 veces. Una partícula fina de metal de un diámetro de partícula demasiado pequeño es difícil de producir en algunos casos, y por el contrario, si el diámetro de partícula de la partícula fina de metal es demasiado grande, se produce en algunos casos un revestimiento desigual. Además, en el caso en el que la partícula fina de metal esté revestida sobre un núcleo de material inorgánico o material orgánico, un diámetro de partícula de esta partícula fina de metal tiene preferiblemente de 1/1000 a 1/10 veces el diámetro promedio de fibra del núcleo, más 40 preferiblemente de 1/500 a 1/100 veces. Una partícula fina de metal de un diámetro de partícula pequeño es difícil de producir en algunos casos, y por el contrario, si el diámetro de partícula de la partícula fina de metal es demasiado grande, se produce en algunos casos un revestimiento desigual.
- [0061] En la partícula conductora [D] (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]) que son tipos revestidos con una sustancia conductora, puede no estar presente una capa adhesiva entre el núcleo o centro y la capa conductora, pero puede estar presente en el caso en el que el núcleo o centro y la capa conductora sean fáciles de despegar. Como componente principal de la capa adhesiva de este caso, son preferibles una resina de acetato de vinilo, una resina acrílica, una resina acrílica de acetato de vinilo, una resina de acetato de vinilo-cloruro de vinilo, y una resina de acetato de etilen polivinilacetal, un alcohol polivinílico, un poliéster, un poliuretano, una resina de urea, una resina de melamina formaldehído, una resina de fenol, una resina de resorcinol, una resina epoxi, una poliimida, un caucho natural, un caucho de cloropreno, un caucho de nitrilo, un caucho de uretano, un SBR, un caucho regenerado, un caucho de butilo, un viniluretano acuoso, una α-olefina, un cianoacrilato, una resina acrílica modificada, una resina epoxi, un epoxifenol, un butilalfenol, un nitrilofenol, y entre ellos, se mencionan una resina de acetato de vinilo, una resina de acetato de vinilo, una resina de acetato de etilen polivinilo, una resina de acetato de etilen polivinilo, una resina de acetato de etilen polivinilo, una resina acrílica de etileno y una resina epoxi.
- [0062] En la partícula conductora [D] que es el tipo revestido con una sustancia conductora (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]) como la partícula conductora que está revestida con la sustancia conductora, es bueno usar aquella cuya relación volumétrica expresada como [volumen del núcleo o centro] / [volumen de la capa conductora] es preferiblemente de 0,1 a 500, más preferiblemente de 1 a 300, aún de manera más preferible de 5 a 100. Cuando dicha relación volumétrica es inferior a 0,1, no solo aumenta el peso del material compuesto reforzado con la fibra de carbono, sino también, en la composición de la resina, puede ser imposible una dispersión uniforme, y por el contrario, cuando esta excede de 500, en el material compuesto reforzado con fibra de carbono obtenido, puede que

no se obtenga una conductividad suficiente.

[0063] Es preferible que el peso específico de la partícula conductora usada en la presente invención (la partícula conductora [D] (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E])) sea como máximo de 3,2. Cuando el peso específico de la partícula conductora excede de 3,2, no solo aumenta el peso del material compuesto reforzado con fibra de carbono, sino también, en la composición de la resina, puede ser imposible una dispersión uniforme. Desde dicho punto de vista, el peso específico de la partícula conductora es preferiblemente de 0,8 a 2,2. Cuando el peso específico de la partícula conductora es inferior a 0,8, en la composición de resina, puede ser imposible una dispersión uniforme.

[0064] Como partícula conductora [D] (en las realizaciones, la partícula o fibra conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]), su forma puede ser esférica, no esférica, porosa, espicular, con forma de bigote o de copo, pero la forma esférica tiene una propiedad de impregnación más excelente en la fibra de carbono debido a que no afecta la capacidad de fluir de la resina termoendurecible. Y,
15 puesto que una deslaminación intercapa generada por un impacto localizado cuando se añade un impacto por caída (o impacto localizado) al material compuesto reforzado con fibra de carbono, es más reducida, las partes de las deslaminación, originadas por el impacto localizado anteriormente mencionado, que serían los puntos de partida de la rotura por la concentración de tensiones, en el caso en el que se añada una tensión al material compuesto reforzado con fibra de carbono, no son muchas, y puesto que es elevada la probabilidad de contacto con las fibras
20 de carbono en la capa laminada para hacer las rutas conductoras fáciles de formar, es preferible a la vista de la capacidad obtener un material compuesto reforzado con fibra de carbono que realice una resistencia al impacto y conductividad elevadas.

[0065] En la presente invención, la relación en peso expresada como [la Cantidad combinada de partículas de resina termoplástica (partes en peso)] / [Cantidad combinada de partículas conductoras (partes en peso)] es de 1 a 1000, preferiblemente de 10 a 500 y más preferiblemente de 10 a 100. Esto es debido a que cuando la relación en peso llega a ser inferior a 1, no se puede obtener una resistencia al impacto suficiente en el material compuesto reforzado con fibra de carbono, y cuando la relación en peso llega a ser de más de 1000, no se puede obtener una conductividad suficiente en el material compuesto reforzado con fibra de carbono.

[0066] En una realización de la presente invención, es preferible que un diámetro promedio de la partícula conductora [D] (diámetro promedio de la partícula] sea igual o superior a un diámetro promedio de la partícula de resina termoplástica [C] (diámetro promedio de la partícula), y el diámetro promedio sea como máximo de 150 μm. En el caso en el que el diámetro promedio de la partícula conductora [D] sea más pequeño que el diámetro promedio de la partícula de resina termoplástica [C], la partícula conductora [D] queda enterrada en la intercapa de la partícula de resina termoplástica [C] que es aislante, y es difícil que se forme una ruta conductora entre la fibra de carbono y la partícula conductora [D], y no se puede obtener un suficiente efecto de mejora de la conductividad.

[0067] Además, en la presente invención, es preferible que los diámetros promedio de la partícula de resina termoplástica [C] y la partícula conductora [D](en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E] sean como máximo de 150 μm. Cuando el diámetro promedio excede de 150 μm, puesto que la disposición de las fibras de refuerzo está perturbada, o, en el caso en el que se forme una capa de partículas alrededor de la superficie preimpregnada, la intercapa del material compuesto obtenido llega a ser más espesa que la necesaria como se ha mencionado posteriormente; las propiedades físicas pueden disminuir cuando se forma en un material compuesto. El diámetro promedio es, preferiblemente, de 1 a 150 μm, más preferiblemente de 3 a 60 μm, de manera especialmente preferible de 5 a 30 μm. Cuando el diámetro promedio es demasiado pequeño, la partícula penetra entre las fibras de la fibra de refuerzo y no se localiza en la porción de la intercapa de la lámina preimpregnada, y no se obtiene de manera suficiente un efecto de presencia de la partícula, y puede disminuir la resistencia al impacto.

[0068] Aquí, se explica el procedimiento de determinación de los diámetros promedio en el caso de partículas.

[0069] El diámetro promedio de la partícula (diámetro promedio de la partícula), se puede determinar, por ejemplo, como el valor promedio (n=50) del diámetro de partícula fotografiando la partícula a un aumento de 1000 veces o más mediante un microscopio, tal como un microscopio de barrido de electrones, seleccionando una partícula de manera arbitraria, y tomando el diámetro del círculo circunscrito de la partícula como el diámetro de partícula. Y, cuando se determina la relación volumétrica expresada como [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora] de la partícula conductora revestida con una sustancia conductora, en primer lugar, se determina el diámetro promedio de la partícula del núcleo de la partícula conductora (diámetro promedio de partículas) mediante el procedimiento anteriormente mencionado. Después de esto, se fotografía la sección transversal de la partícula conductora revestida con una sustancia conductora mediante un microscopio de tipo barrido a un aumento de 10.000 veces, se mide el espesor de la capa conductora (n=10), y se calcula su valor promedio. Se lleva a cabo dicha determinación para las partículas conductoras arbitrariamente seleccionadas anteriormente mencionadas (n=50). El diámetro promedio de partículas del núcleo de la partícula conductora y 2 veces del valor promedio del espesor de la capa conductora se añaden juntos y se toman como el diámetro promedio de la partícula conductora

(diámetro promedio de partículas), o se toman el diámetro promedio de la partícula conductora (diámetro promedio de partículas) menos 2 veces del valor promedio del espesor de la capa conductora para determinar el diámetro promedio del núcleo de la partícula conductora (diámetro promedio de la partícula). Y, mediante el uso del diámetro promedio del núcleo de la partícula conductora (diámetro promedio de partículas) y del diámetro promedio de la partícula conductora (diámetro promedio de partículas), es posible calcular la relación volumétrica expresada como [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora]

[0070] En el preimpregnado de la presente invención, la relación en peso de la fibra de carbono es preferiblemente de 40 a 90%, más preferiblemente de 50 a 80%. Cuando la relación en peso de la fibra de carbono es demasiado baja, el peso del material compuesto obtenido llega a ser demasiado pesado, una ventaja del material compuesto con la fibra es que tiene una resistencia específica excelente y que un módulo específico puede quedar afectado, y cuando la relación en peso de la fibra de carbono es demasiado elevada, se produce una impregnación defectiva de la resina, el material compuesto obtenido puede tener muchos huecos, y sus características mecánicas pueden disminuir significativamente.

15

[0071] En el preimpregnado de la presente invención, es preferible que cada una de las partículas de la resina termoplástica [C], la partícula conductora [D] (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E], se localice alrededor de la porción superficial del preimpregnado. En otras palabras, es preferible que una capa abundante en las partículas de las [C], [D] anteriormente mencionadas (en las realizaciones [E]), esto es, una capa en la que se observa la sección transversal, se localice en un estado capaz de confirmar claramente que se forman las partículas de las [C], [D] anteriormente mencionadas (en las realizaciones [E] (a partir de ahora en la presente memoria descriptiva, se puede denominar como capa interformativa), alrededor de la porción superficial del preimpregnado. Por esto, en el caso en el que los preimpregnados se preparen en material compuesto reforzado con fibra de carbono mediante tendido, y mediante endurecimiento de la matriz de resina, se forma una intercapa en la que las partículas o fibras de las [C], [D] anteriormente mencionadas (en las realizaciones [E]) se localiza entre las capas de fibra de carbono, y por esto, puesto que la tenacidad de la intercapa de fibra de carbono aumenta, y simultáneamente, las partículas de la [D] anteriormente mencionadas (en las realizaciones [E]) contenidas en la capa interformativa puede formar una ruta conductora en la intercapa de la fibra de carbono, se presentan un elevado nivel de resistencia al impacto y conductividad en el material compuesto reforzado con fibra de carbono obtenido.

[0072] La Fig. 1 es un ejemplo de una vista en sección transversal de un preimpregnado representativo de la presente invención. La presente invención se explica con más detalle con referencia a la Fig. 1.

35 **[0073]** El preimpregnado de la presente invención que se muestra en la Fig. 1 tiene, entre dos de las capas de fibra de carbono 1 constituida con la fibra de carbono 5 y la resina termoendurecible 6, la capa interformativa 2 que contiene la resina termoendurecible 6, la partícula de resina termoplástica 3 y la partícula conductora 4. Mediante la formación de la capa interformativa 2, puesto que la tenacidad de la intercapa de fibra de carbono aumenta, y simultáneamente, la partícula conductora 4 contenida en la capa interformativa 2 puede formar una ruta conductora 4 en la intercapa de fibra de carbono, se presentan un elevado nivel de resistencia al impacto y de conductividad en el material compuesto reforzado con fibra de carbono obtenido.

[0074] Desde dicho punto de vista, es preferible que la capa interformativa anteriormente mencionada esté presente, con respecto al 100% de espesor del preimpregnado, en el intervalo del 20% de espesor de al menos una superficie lateral del preimpregnado, más preferiblemente, en el intervalo del 10% de espesor. Y, es preferible que esté presente la capa interformativa anteriormente mencionada, con el fin de mejorar la conveniencia en la producción de material compuesto reforzado con fibra de carbono, sobre los lados frontal y posterior del preimpregnado

50 **[0075]** Es preferible que del 90 al 100% en peso, preferiblemente del 95 al 100% de peso de las partículas de la [C] anteriormente mencionada y de la [D] con respecto a las cantidades totales respectivas, se localicen en la capa interformativa anteriormente mencionada.

[0076] Se puede evaluar el espesor de la capa interformativa anteriormente mencionada con respecto al 55 preimpregnado y la relación de contenido de las partículas de la [C] y la [D] anteriormente mencionadas contenidas en dicha capa interformativa, por ejemplo, mediante el siguiente procedimiento.

[0077] Como en el caso del espesor de la capa interformativa con respecto al preimpregnado, una pluralidad de preimpregnados tendidos se ponen en estrecho contacto manteniendo entre 2 superficies lisas revestimientos de resina de politetrafluoroetileno, y gelificándolas y endureciéndolas aumentando gradualmente la temperatura hasta la temperatura de endurecimiento en 7 días para preparar un producto preimpregnado endurecido revestido. Mediante el uso de este preimpregnado endurecido, se toma una fotografía aumentada de la sección transversal. Mediante el uso de esta fotografía de la sección transversal, se mide el espesor de la capa interformativa con respecto al preimpregnado. En concreto, en la mencionada fotografía que se muestra en la Fig. 1, se miden al menos 10 posiciones arbitrariamente seleccionadas de la capa interformativa 2 entre las capas de fibra de carbono 1, y se toma su promedio como espesor de la capa interformativa.

[0078] Como en el caso de la relación de contenido de las partículas de las [C] y [D] anteriormente mencionadas en la capa interformativa, se pone en estrecho contacto una única capa de preimpregnado manteniendo entre 2 superficies lisas los revestimientos de resina de politetrafluoroetileno, gelificándolos y endureciéndolos mediante aumento gradual de la temperatura hasta la temperatura de endurecimiento en 7 días para preparar un producto preimpregnado endurecido revestido. En ambos lados de este preimpregnado, se retiran dos líneas que son paralelas a la superficie del producto endurecido del preimpregnado en las posiciones de un 20% de profundidad, con respecto al espesor, desde la superficie del producto endurecido. A continuación, se determina el área total de la partícula anteriormente mencionada presente entre la superficie del preimpregnado y las líneas anteriormente mencionadas, y el área total de la partícula presente a través del espesor del preimpregnado, y se calcula la relación de contenido de la partícula presente en el intervalo de profundidad del 20% desde la superficie del preimpregnado, con respecto al 100% del espesor del preimpregnado. Aquí, se determina el área total de la partícula anteriormente mencionada cogiendo la porción de la partícula de la fotografía de la sección transversal y pesando su peso. En el caso en el que sea difícil una distinción de partículas dispersas en la resina tras tomar una fotografía, se puede emplear un medio de colorear la partícula.

[0079] Además, en la presente invención, es preferible que la cantidad total de la partícula de resina termoplástica [C] y la partícula conductora [D] esté, con respecto al preimpregnado, en el intervalo de un 20% en peso o menos. Cuando la cantidad total de las partículas de la [C] y [D] anteriormente mencionadas excede, con respecto al preimpregnado, el 20% en peso, no solo llega a ser difícil mezclar la resina base, sino que también pueden disminuir las propiedades de pegajosidad y envoltura del preimpregnado. Esto es, con el fin de impartir resistencia al impacto manteniendo a la vez las características de la resina base, es preferible que la cantidad total de las partículas de la [C] y la [D] anteriormente mencionadas sea, con respecto al preimpregnado, de un 20% en peso o menos, más preferiblemente de un 15% en peso o menos, Con el fin de poder manipular el impregnado de manera aún más excelente, es más preferible que sea un 10% en peso o menos. Es preferible que la cantidad total de las partículas de la [C] y [D] anteriormente mencionadas sea, con el fin de conseguir una elevada resistencia al impacto y conductividad, con respecto al preimpregnado, de un 1% en peso o más, más preferiblemente de un 2% en peso o más

30 [0080] En la presente invención, entre las partículas conductoras [D] (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de la resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]), existen algunas cuya adhesión a la resina termoendurecible [B] es baja, pero cuando se usan aquellas sometidas a un tratamiento superficial, es posible conseguir una fuerte adhesión con la resina termoendurecible, y llega a ser posible una mejora adicional de la resistencia al impacto. Desde dicho punto de vista, es preferible usar las sometidas a al menos un tipo de tratamiento seleccionado entre el grupo que consiste en un tratamiento de acoplamiento, un tratamiento de oxidación, una ozonización, un tratamiento con plasma, un tratamiento con arco voltaico, y un tratamiento de chorro. Entre ellas, se usan preferiblemente aquellas sometidas a un tratamiento superficial de un tratamiento de acoplamiento, un tratamiento de oxidación o un tratamiento con plasma que son capaces de formar un enlace químico o un enlace de hidrógeno con la resina termoendurecible puesto que se puede realizar una fuerte adhesión con la resina termoendurecible.

[0081] Además, en el tratamiento superficial anteriormente mencionado, con el fin de acortar el tiempo del tratamiento superficial o de ayudar a la dispersión de la partícula conductora [D] (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de la resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]), es posible llevar a cabo el tratamiento superficial aplicando a la vez calor y una onda ultrasónica. Es preferible que la temperatura de calentamiento sea como máximo de 200°C, preferiblemente de 30 a 120°C. esto es, cuando la temperatura es demasiado elevada, se puede generar un mal olor que empeora el entorno o puede aumentar el coste de funcionamiento.

50 [0082] Como agente de acoplamiento usado para el tratamiento de acoplamiento se usa uno basado en silano, basado en titanio o basado en aluminio, y este agente de acoplamiento se puede usar solo o en combinación. Cuando un agente de acoplamiento no es apropiado, debido a que la adhesión con la partícula o fibra tratada y la resina termoendurecible resulta insuficiente, puede disminuir la resistencia al impacto. Con el fin de evitar dicho problema, es preferible usar un agente de acoplamiento que tenga una fuerte afinidad, o que sea capaz de 55 enlazarse químicamente para realizar una fuerte adhesión con la resina termoendurecible que se va a usar. Con el fin de aumentar la afinidad con la resina termoendurecible, es preferible seleccionar un agente de acoplamiento que tenga un grupo sustituido cuya estructura molecular o polaridad sea similar a la estructura molecular o polaridad de la resina termoendurecible que se va a usar.

60 [0083] Con el fin de asegurar adicionalmente el aumento de la adhesión, es preferible usar un agente de acoplamiento capaz de formar un enlace químico con la resina termoendurecible que es la matriz de resina. En el caso en el que una resina sea capaz de la polimerización de radicales tal como una resina de poliéster insaturado, una resina de dialil ftalato o una resina de maleimida sea la matriz de resina, se puede usar preferiblemente un agente de acoplamiento que tenga un grupo sustituido con un doble enlace tal como un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo acriloilo, un grupo metacriloilo, un grupo ciclohexenilo, en el caso en el que una resina epoxi sea la matriz de resina, se puede usar preferiblemente un agente de acoplamiento que tenga un grupo epoxi, un grupo hidroxilo

fenólico, un grupo carboxilo, un grupo mercapto, un grupo amino o un grupo amino monosustituido, en el caso en el que una resina fenólica sea la matriz de resina, se puede usar preferiblemente un agente de acoplamiento que tenga un grupo hidroxilo, un grupo amino o un grupo amino monosustituido, en el caso en el que una resina de melamina formaldehído o una resina de urea formaldehído sea la matriz de resina, se puede usar preferiblemente un agente de acoplamiento que tenga un grupo amida, un grupo ureido, un grupo amino, o un grupo amino monosustituido, en el caso en el que una resina de maleimida sea la matriz de resina, diferente de un agente de acoplamiento que tenga un doble enlace, se puede usar preferiblemente un agente de acoplamiento que tenga un grupo amino monosustituido, en el caso en el que una resina de cianato sea la matriz de resina, se puede usar preferiblemente un agente de acoplamiento que tenga un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo amino, o un grupo amino monosustituido.

[0084] Como tratamiento de acoplamiento, es preferible el tratamiento de acoplamiento con silano puesto que están fácilmente disponibles agentes de acoplamiento que tienen varios grupos funcionales. Como ejemplos concretos del agente de acoplamiento con silano, se pueden mencionar aminosilanos, 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-(2-aminopropil trimetoxisilano, 3-(2-aminoetil) amino-3-(2-aminoetil) aminopropilmetil dimetoxisilano, como epoxisilanos, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, gemetacriloxipropil trimetoxisilano, como vinilsilanos, viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-methoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano. En particular, se usa de manera especialmente preferible un agente de acoplamiento con silano que tenga un grupo epoxi, un grupo amino, un agrupamiento amino monosustituido en la molécula puesto que es aplicable a un amplio intervalo de resinas y su reactividad es también elevada.

[0085] En la presente invención en el caso en el que las partículas conductoras [D] (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E])
25 (a partir de ahora en el presente documento, se puede denominar como la sustancia que se va a tratar) están sometidas a un tratamiento de acoplamiento, es preferible combinar un agente de acoplamiento, con respecto a esta partícula o fibra, 100 partes en peso, preferiblemente de 0,01 a 30 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 partes en peso. Si la cantidad combinada del agente de acoplamiento es demasiado pequeña, no se produce una adhesión suficiente con la resina termoendurecible, y por el contrario, si es demasiado grande, pueden disminuir las propiedades mecánicas del producto endurecido.

[0086] En la presente invención, se puede llevar a cabo un tratamiento de acoplamiento uniendo un agente de acoplamiento a la sustancia que se va a tratar y tratando térmicamente de manera directa, o bien el agente de acoplamiento y la sustancia que se va a tratar se añaden a la resina termoendurecible de antemano, y se puede 35 llevar a cabo el tratamiento de acoplamiento mediante tratamiento térmico al endurecer el preimpregnado.

[0087] Como tratamiento de oxidación, no se encuentra especialmente limitado siempre que la superficie de la sustancia que se va a tratar se pueda oxidar, pero es posible emplear un tratamiento químico de oxidación en medio líquido y un tratamiento de oxidación electrolítica. Entre ellos, se usa preferiblemente un tratamiento químico de 40 oxidación en medio líquido.

[0088] El tratamiento químico de oxidación en medio líquido es un procedimiento de tratamiento de oxidación en una disolución acuosa ácida. Como disolución acuosa ácida, se puede usar, por ejemplo, sola o en combinación, una disolución acuosa que contenga ácido sulfúrico, ácido sulfúrico pirolizado, ácido nítrico, ácido nítrico pirolizado, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido carbónico, ácido bórico, ácido oxálico, ácido fluórico, ácido fórmico, ácido butírico, ácido acético, ácido bórico-ácido sulfúrico, ácido clorosulfúrico, ácido cloroacético, ácido sulfosalicílico, sulfoacetato, ácido maleico, anhídrido crómico, ácido hipocloroso, ácido acrílico, ácido sulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometano sulfúrico, ácido trifluorometano sulfónico, sulfato de amonio, formiato de amonio, dihidrógeno fosfato de amonio, oxalato de amonio, hidrógeno sulfato de amonio. Sometiéndola al tratamiento de oxidación, se genera químicamente un grupo funcional tal como un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo sobre la sustancia que se va a tratar, y se realiza una fuerte adhesión dejando que el grupo funcional forme un enlace químico y/o un enlace de hidrógeno con la matriz de resina. Entre ellos, se usan preferiblemente ácido sulfúrico, ácido nítrico o uno de sus ácidos mixtos que muestra una fuerte acidez.

55 **[0089]** Como concentración de la disolución acuosa ácida, es preferible un 0,01 % en peso o más, más preferiblemente un 10 % en peso o más y aún de manera más preferible un 50% en peso o más. A medida que la concentración aumenta, el tiempo de tratamiento se vuelve más corto o existe más efecto sobre la disminución de la agregación de la sustancia que se va a tratar. Es preferible que se añada un oxidante tal como ozono, peróxido de hidrógeno, dióxido de plomo a la disolución acuosa ácida puesto que aumenta la energía de oxidación.

[0090] Como tratamiento superficial mediante ozono, en general, se usa preferiblemente un procedimiento en el que la sustancia que se va a tratar se trate térmicamente introduciendo ozono en una cámara provista de un calentador. En este caso, la superficie de la partícula o fibra anteriormente mencionada se modifica a una superficie activada, y la humectabilidad superficial con la resina de matriz queda muy mejorada, para de esta forma poder realizar una fuerte adhesión. Además, se emplea preferiblemente un procedimiento en el que la sustancia que se va a tratar se somete a un tratamiento de fotooxidación mediante irradiación de luz ultravioleta en una atmósfera de

ozono.

10

[0091] Como tratamiento superficial con plasma, se emplea preferiblemente un procedimiento de someter a un tratamiento con plasma con presión reducida introduciendo un gas reactivo en la cámara. Como gas reactivo, se puede usar helio, neón, argón, nitrógeno, amonio, oxígeno, oxido nitroso, monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, bromuro de cianógeno, cianuro de hidrógeno, hidrógeno, vapor, aire, dióxido de azufre gas, sulfuro de hidrógeno, etc., solo o en combinación. Llevando a cabo un tratamiento con plasma sobre la sustancia que se va a tratar, se modifica a una superficie activada, y la humectabilidad superficial con la resina de matriz mejora en gran medida, para permitir realizar una fuerte adhesión.

[0092] Como frecuencias de descarga (corriente alterna) del plasma, se pueden usar una onda de alta frecuencia, una onda de baja frecuencia o una microonda, y se puede usar también corriente directa. Como equipos de tratamiento, existe un sistema de electrodo interno en el que se instala un electrodo en el interior de un equipo de vacío y un sistema de electrodo externo en el que se instala un electrodo en el exterior del equipo de vacío, pero en la presente invención, se pueden usar ambos sistemas. Como en el caso de la forma del electrodo, se pueden usar una forma laminar, de tipo varilla, cilíndrica, en combinación, dependiendo de su objeto, pero cuando, como un electrodo de descarga, una varilla metálica de su superficie está revestida con un vidrio, y como electrodo a tierra, un metal, por ejemplo, se usa un revestimiento o tambor de acero inoxidable en un intervalo entre electrodos de, preferiblemente 0,5 a 30 cm, más preferiblemente de 2 a 10 cm, esto es preferible puesto que no existe desigualdad de la descarga, para permitir un tratamiento uniforme. Es preferible que el electrodo se enfríe con agua o similar, si es necesario.

[0093] Como tratamientos superficiales mediante el tratamiento con plasma, por ejemplo, se pueden emplear los procedimientos dados a conocer en los documentos JP-S48-5043B, JPS47-51905B, JP-S47-28067A, JP-S49-25 83767A, JP-S51-41770A, JP-S51-131576A, etc. Llevando a cabo el tratamiento con plasma de la sustancia que se va a tratar, se modifica en la superficie activada, y la humectabilidad superficial con la matriz de resina se mejora mucho, para permitir realizar una fuerte adhesión.

[0094] Como tratamientos superficiales mediante el tratamiento con chorro, existen un procedimiento húmedo y un procedimiento seco, y ambos se llevan a cabo mediante impacto de un material proyectil de partícula fina contenido en agua o un flujo de aire comprimido en la superficie de la partícula conductora [D] (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E]). Por este medio, el área superficial se amplía formando una materia particulada de diámetro bajo desigual sobre su superficie, es posible aumentar la energía de adhesión entre la matriz de resina y la sustancia que se va a tratar. Como tipos de material proyectil, se mencionan, por ejemplo, perlas de vidrio, anhídrido silícico, alúmina, diamante, óxido de hierro rojo. Y, como un diámetro de partículas del material proyectil, se usa en muchos casos aproximadamente 100 a 5000 µm, generalmente, se dice que, al seleccionar el tipo de material, el diámetro de la partícula y la presión de eyección del material proyectil de acuerdo con este fin, es posible llevar a cabo el tratamiento superficial en rugosidad superficial más apropiada.

[0095] El preimpregnado de la presente invención se puede producir aplicando procedimientos públicamente conocidos tales como los dados a conocer en los documentos JP-H01-26651A, JP-S63-170427A o JP-S63-170428A.

45 [0096] En concreto, se pueden ejemplificar los 3 procedimientos siguientes.

[0097] El primer procedimiento, es un procedimiento en el que, poniendo y presionando una película de resina, de la resina termoendurecible [B] revestida sobre un papel de despegado, por ambos lados o por un lado de la fibra de carbono [A] de tipo lámina en paralelo, impregnar con la resina termoendurecible [B], preparar un preimpregnado de impregnado primario, y una película de resina separada que contiene el siguiente (1) en la resina termoendurecible [B] que se pega por ambos lados o por un lado:

- (1) la partícula de resina termoplástica [C] y la partícula conductora [D].
- 55 **[0098]** Aquí, en vez de colocar la película de resina separada que contiene el elemento (1) en la resina termoendurecible [B], es también posible dispersar o colocar el elemento (1) solo en el preimpregnado impregnado primario anteriormente mencionado.

[0099] El segundo procedimiento es un procedimiento en el que, al preimpregnado impregnado primario preparado mediante el primer procedimiento, se dispersa o pega una película de resina separada de la resina termoendurecible [B] revestida en un papel de despegado a cuya superficie anteriormente mencionada (1), se pega por ambos lados o por un lado del preimpregnado impregnado primario anteriormente mencionado.

[0100] El tercer procedimiento es un procedimiento en el que una película de resina, en la que la resina 65 termoendurecible [B] que contiene el (1) anteriormente mencionado, está revestida en un papel de despegado, se coloca y presiona por ambos lados o por un lado de la fibra de carbono [A] de tipo lámina en paralelo, para

impregnarse con la resina termoendurecible [B] que contiene el (1) anteriormente mencionado para preparar un preimpregnado

[0101] El material compuesto reforzado con fibra de carbono de la presente invención se puede producir mediante tendido del preimpregnado anteriormente mencionado de la presente invención, y mediante presión térmica para endurecer la resina endurecible [B] mediante calor. Aquí, como un procedimiento para impartir presión térmica, se emplean un formador de presión, un moldeo mediante autoclave, un procedimiento de moldeo de bolsa, un procedimiento de envoltura de cinta y un procedimiento de moldeo mediante presión interna, y especialmente, se emplea preferiblemente el procedimiento de moldeo mediante autoclave.

10

[0102] El material compuesto reforzado con fibra de carbono de la presente invención, debido a su excelencia en cuanto a resistencia, rigidez, resistencia al impacto y conductividad, se usa ampliamente en la aplicaciones aeroespaciales, y en general en aplicaciones industriales. De manera más concreta, en la aplicación aeroespacial, se usa preferiblemente en la aplicación de miembros estructurales primarios de aeronaves, tales como el ala 15 principal, el ala de la cola y viguetas de tablero, para una aplicación de miembros estructurales secundarios de aeronaves, tales como flaps, alerones, cubiertas del motor, material del carenado y del interior, y para la carcasa del motor del cohete y aplicaciones de materiales estructurales de satélites artificiales. Entre dichas aplicaciones aeroespaciales, especialmente las aplicaciones de materiales estructurales primarios de aeronaves cuya resistencia al impacto y revestimientos de protección son necesarios, especialmente para la piel del fuselaje, la piel del ala 20 principal y la piel del ala de cola, se usa preferiblemente el material compuesto reforzado con fibra de carbono mediante la presente invención. Y, en aplicaciones industriales generales, se usa preferiblemente como material estructural de elementos móviles tales como coches, barcos y ferrocarriles, y para el eje cardán, ballestas, álabes de aerogeneradores, recipientes a presión, giróscopos, rodillos para la fabricación de papel, material de revestimiento de techos, cables, barras de refuerzo, en aplicaciones informáticas tales bandejas IC o chasis conectados a tierra 25 para ordenadores portátiles (carcasa) y en aplicaciones de ingeniería/construcción civil tal como un material de reparación/refuerzo. Entre ellos, para un panel externo de automóvil, un panel externo de barco, un panel externo de ferrocarril, un álabe de aerogenerador y una bandeja IC o un chasis de ordenador portátil conectado a tierra (carcasa), se usa preferiblemente el material compuesto reforzado con fibra de carbono mediante la presente invención.

30

[Ejemplos]

[0103] A partir de ahora en la presente memoria descriptiva, la presente invención se explica con más detalle con referencia a los ejemplos. Con el fin de obtener el preimpregnado de cada ejemplo, se usaron los siguientes 35 materiales.

<Fibra de carbono>

[0104]

40

45

- · "Torayca (marca comercial)" T800S-24K-10E (fibra de carbono, número de fibras 24.000 fibras, resistencia a la tracción 5,9 GPa, módulo de tracción 290 GPa, deformación por tracción 2,0%, producida por Toray Industries, Inc.)
- "Torayca (marca comercial)" T700S-24K-50C (fibra de carbono, número de fibras 24.000 fibras, resistencia a la tracción 4,9 GPa, módulo de tracción 230 GPa, deformación por tracción 2,1%, producida por Toray Industries, Inc.)

<Resina termoendurecible>

50 **[0105]**

· Resina epoxi de tipo bisfenol A, "Epikote (marca comercial)" 825 (producida por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)

· Tetraglicidildiaminodifenilmetano, ELM434 (producido por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

- · Polietersulfona que tiene grupos hidroxilo en sus extremos "Sumikaexcel (marca comercial)" PES5003P (producida por Sumitomo
- Chemical Co., Ltd.)

4,4'-Diaminodifenil sulfona (producida por Mitsui Fine Chemical Inc.)

55

<Partícula de resina termoplástica>

[0106]

- 65 Partícula SP-10 de Nylon12 (producida por Toray Industries, Inc., con forma de: esfera verdadera)
 - · Partícula A de nylon modificado con epoxi obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción

[0107] 90 partes en peso de una poliamida transparente ("Grilamid (marca comercial)" -TR55, producida por EMSERWERKE AG), 7,5 partes en peso de una resina epoxi (nombre del producto "Epikote (marca comercial)" 828, producida por Yuka-Shell Epoxy Co., Ltd.) y 2,5 partes en peso de un endurecedor (nombre del producto "Tohmide (marca comercial)" nº 296, producido por Fuji Kasei Kogyo Co., Ltd.) se añadieron a un disolvente mixto formado por 300 partes en peso de cloroformo y 100 partes en peso de metanol, para obtener una disolución uniforme. A continuación, la disolución uniforme obtenida se administró en forma de neblina mediante una pistola pulverizadora para pintura, se agitó y se pulverizo en una superficie líquida con 3000 partes en peso de n-hexano, para precipitar el soluto. Se filtró el sólido precipitado, y después de lavarse completamente con n-hexano, se secó a vacío a una temperatura de 100°C durante 24 horas, para obtener una partícula A de nylon modificado con epoxi de forma esférica verdadera.

[0108] Después, la partícula A de nylon modificado con epoxi se moldeó por presión en un revestimiento de resina de acuerdo con la norma ASTM D 5045-96, donde se determino el valor G_{1C} mediante el procedimiento compacto de tensión, se encontró que era de 4420 J/m².

<Fibra de resina termoplástica>

[0109]

20

· Fibra TR-55 corta obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción

[0110] Se extrudió una fibra de poliamida trasparente (nombre del producto "Grilamid (marca comercial)"-TR55, producida por EMSER WERKE AG) a partir de un pezón hilador provisto de un orificio, se cortó y se obtuvo una fibra 1 TR-55 corta (longitud de la fibra 1 mm) cuya forma de la sección transversal era un círculo perfecto

[0111] A continuación se moldeó por presión la fibra TR-55 en una placa de resina, donde se determinó el valor G_{1C} mediante el procedimiento compacto de tensión de acuerdo con la norma ASTM D 5045-96, se encontró que era de 4540 J/m².

<Partícula conductora>

[0112]

40

- "Micropearl (marca comercial)" AU215 (producida por Sekisui Chemical Co., Ltd., con forma de: esfera verdadera, peso específico: 1,8 g/cm³, espesor de la capa conductora: 110 nm, [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora]: 22,8) que es una partícula cuya partícula de polímero de divinilbenceno está revestida por níquel y revestida adicionalmente por oro sobre la anterior.
 - "Micropearl (marca comercial)" AU225 (producida por Sekisui Chemical Co., Ltd., con forma de: esfera verdadera, peso específico: 2,4 g/cm³, espesor de la capa conductora: 200 nm, [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora]: 20,2) que es una partícula cuya partícula de polímero de divinilbenceno está revestida por níquel y revestida adicionalmente por oro sobre la anterior.
 - · Partícula "Bellpearl (marca comercial) de carbono vítreo" C-2000 (producida por Air Water Inc., con forma de: esfera verdadera, peso específico. 1,5 g/cm³)
- Partícula conductora B (con forma de: esfera verdadera, peso específico. 1,3 g/cm³) obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción

[0113] Se añadieron 0,01 g de acetato ferroso (producido por Sigma-Aldrich Co.) y 0,21 g de acetato de cobalto tetrahidrato (producido por Nacalai Tesque, Inc.) a 40 ml de etanol (producido por Nacalai Tesque, Inc.), y se suspendieron durante 10 minutos mediante un lavador ultrasónico. A esta suspensión, se añadieron 2,0 g de polvo de titanosilicato cristalino (producido por N.E: "Titanosilicate (marca comercial)") (TS-1), y se trataron mediante el lavador ultrasónico durante 10 minutos, y, eliminando el metanol a una temperatura constante de 60°C, se obtuvo un catalizador sólido cuyo acetato metálico anteriormente mencionado está soportado por la superficie del cristal TS-1.

55 [0114] 1,0 g de catalizador sólido preparado según lo anterior se colocó en una cubeta de cuarzo en la parte central de un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 32 mm, y se alimentó gas argón a 600 cc/min. El tubo de cuarzo se colocó en un horno eléctrico y su temperatura en el centro se calentó a una temperatura de 800°C (tiempo de calentamiento 30 minutos). Cuando la temperatura llegó a 800°C, después que se alimentara gas acetileno de alta pureza (producido por Koatsu Gas Kogyo Co., Ltd.) a 5 cc/min durante 30 minutos, se detuvo la alimentación del gas acetileno y se enfrió la temperatura a temperatura ambiente, y se tomó una composición que contenía nanofibra hueca de carbono. La composición que contenía 0,4 g de nanofibra hueca de carbono obtenida se colocó en un horno eléctrico y se calentó a 400°C (tiempo de calentamiento 40 minutos) en un ambiente atmosférico. Tras mantener a una temperatura de 400°C durante 60 minutos, se enfrió a temperatura ambiente. Además, a continuación, esta composición que contenía la nanofibra hueca de carbono se introdujo en 200 ml de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 2,5 mol/l, se agitó la disolución durante 5 horas manteniéndola a la vez a una temperatura de 80°C. después de esto, se filtro por succión mediante un filtro de membrana de 10 μm de diámetro,

para llevar a cabo una separación sólido/líquido. Después de lavar el sólido obtenido con 1 I de agua destilada se introdujo en 50 ml de ácido sulfúrico a una concentración de 5,1 mol/l, y se agitó durante 2 horas manteniéndola a la vez a una temperatura de 80°C. después de esto, la sustancia sólida se separó usando un papel de filtro (producido por Toyo Roshi Kaisha, Ltd.) Papel de Filtro Nº 2 de 125 nm. Después, la sustancia sólida del papel de filtro se lavó con 500 ml de agua destilada, se secó a una temperatura de 60°C, para obtener una nanofibra hueca de carbono con un rendimiento de recuperación del 90%.

[0115] En 100 ml de etanol, se añadieron 5 g de la fibra hueca de carbono obtenida en el anterior y 23 g de la partícula A de nylon modificado con epoxi obtenida en el elemento de la partícula de resina termoplástica 10 anteriormente mencionada, y se agitaron durante 1 hora para obtener un líquido en suspensión. El líquido suspendido obtenido se concentró a presión reducida. Posteriormente, endureciendo mediante calentamiento a una temperatura de 200°C en atmósfera de argón, se obtuvieron 25 g de una partícula conductora B. Cuando se observó una sección transversal de esta partícula conductora B mediante microscopio de barrido de electrones, se encontró que se formó una capa conductora con un espesor de 300 nm. La relación [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora] fue de 7,0.

· Partícula conductora C obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción

[0116] Mediante el uso del equipo de sublimación catódica CFS-4ES-231 (fabricado por Shibaura Mechatronics Corp.), 10 g de la partícula A de nylon modificado con epoxi se colocaron en una placa base y se llevó a cabo la sublimación catódica en una condición en la que la diana fue cobre, el componente gaseoso era argón, la presión del gas fue de 2,0 x 10⁻¹ Pa, la temperatura de la placa base fue de 80°C y el suministro de energía eléctrica fue de 500 W, para preparar una partícula conductora C cuyo espesor de la capa conductora era de 110 nm. Se encontró que la forma de la partícula conductora era la de una esfera verdadera, el peso específico era de 1,4 g/cm³ y la relación [volumen de núcleo] / [volumen de la capa conductora] fue de 18,6.

· Partícula conductora D obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción

[0117] Mediante el uso del equipo de sublimación catódica CFS-4ES-231 (fabricado por Shibaura Mechatronics Corp.), 10 g de la partícula A de nylon modificado con epoxi se colocaron en una placa base y se llevó a cabo la sublimación catódica en una condición en la que la diana fue titanio, el componente gaseoso era argón, la presión del gas fue de 3,0 x 10⁻¹ Pa, la temperatura de la placa base fue de 80°C y el suministro de energía eléctrica fue de 500 W, para preparar una partícula conductora D cuyo espesor de la capa conductora era de 130 nm. Se encontró que la forma de la partícula conductora era la de una esfera verdadera, el peso específico era de 1,3 g/cm³ y la relación [volumen de núcleo] / [volumen de la capa conductora] fue de 15,7.

· Partícula conductora E obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción

[0118] Se añadieron 100 g de la partícula A de nylon modificado con epoxi a 1000 ml de líquido MK-430 para electrochapado de cobre (producido por Muromachi Chemical Inc.), y posteriormente se llevó a cabo un tratamiento de chapado a 50°C durante 45 minutos, para preparar una partícula conductora E. Se encontró que la forma de la partícula conductora E era la de una esfera verdadera, el peso específico era de 1,4 g/cm³, el espesor de la capa conductora fue de 120 nm, y la relación del [volumen de núcleo] / [volumen de la capa conductora] fue de 17,0.

· Partícula conductora F obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción

45

[0119] Se añadieron 100 g de la partícula A de nylon modificado con epoxi a 1000 ml de líquido NLT-PLA para electroniquelado (producido por Nikko Metal Plating Co., Ltd.), y posteriormente se llevó a cabo un tratamiento de chapado a 50°C durante 60 minutos para preparar una partícula conductora F. Se encontró que la forma de la 50 partícula conductora F era la de una esfera verdadera, el peso específico era de 1,4 g/cm³, el espesor de la capa conductora fue de 180 nm, y la relación del [volumen de núcleo] / [volumen de la capa conductora] fue de 11,2.

· Partícula conductora G obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción

55 [0120] 60 partes en peso de una poliamida trasparente (nombre del producto "Grilamid (marca comercial)"-TR55, producido por EMSER WERKE AG), 30 partes en peso de resina epoxi (nombre del producto "Epikote (marca comercial)" 828, producida por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.) y 10 partes en peso de un endurecedor (nombre del producto "Tohmide (marca comercial)" nº 296, producido por Fuji Kasei Kogyo Co., Ltd.) se añadieron a un disolvente mixto de 300 partes en peso de cloroformo y 100 partes en peso de metanol, para obtener una disolución uniforme. A continuación, la disolución uniforme obtenida se administró en forma de neblina mediante una pistola de pulverización para pintura, se agitó bien y se pulverizó en una superficie líquida con 3000 partes en peso de nhexano, se secó a vacío a una temperatura de 100°C durante 24 horas, para obtener una partícula H de nylon modificado con epoxi de forma esférica verdadera.

65 [0121] Se añadieron 100 g de la partícula H de nylon modificado con epoxi a 1000 ml de líquido MK-430 para electrochapado de cobre (producido por Muromachi Chemical Inc.), y posteriormente se llevó a cabo un tratamiento

de chapado a 50°C durante 45 minutos, para preparar una partícula conductora G. Se encontró que la forma de la partícula conductora G era la de una esfera verdadera, el peso específico era de 2,2 g/cm³, el espesor de la capa conductora fue de 320 nm, y la relación del [volumen de núcleo] / [volumen de la capa conductora] fue de 6,2.

- 5 [0122] A continuación, se moldeó por presión la partícula H de nylon modificado con epoxi en una placa de resina, donde se determinó el valor G_{1C} mediante el procedimiento compacto de tensión de acuerdo con la norma ASTM D 5045-96, se encontró que era de 1210 J/m².
- Superficie tratada del artículo I de "Micropearl (marca comercial)" AU215 obtenido mediante el siguiente 10 procedimiento de producción
- [0123] Se pulverizaron 2 partes en peso de 3-(fenilamino) propiltrimetoxisilano, agitándose a la vez mediante un mezclador, a 100 partes en peso de "Micropearl (marca comercial)" AU215 100, posteriormente se trataron térmicamente a 100°C durante 12 horas para tratar la superficie tratada del artículo I de "Micropearl (marca 15 comercial)" AU215.
 - · Superficie tratado del artículo J de "Bellpearl (marca comercial)" C-2000 obtenido mediante el siguiente procedimiento de producción
- 20 [0124] Se añadieron 100 g de "Bellpearl (marca comercial)" C-2000 a 150 ml de una disolución de ácido sulfúrico al 98% en peso y a 50 ml de una disolución de ácido nítrico al 60% en peso, posteriormente se agitaron a 120°C durante 20 minutos y después se separaron mediante un filtro, se lavaron completamente con agua, para obtener una superficie tratada del artículo J de "Bellpearl (marca comercial)" C-2000.
- 25 <Fibra conductora>

[0125]

50

- "Torayca (marca comercial)" fibra MLD-30 molturada (producida por Toray Industries, Inc., forma de la sección transversal; círculo perfecto, peso específico: 1,8 g/cm³, longitud de la fibra 30 μm)
 "Torayca (marca comercial)" fibra T008-3 cortada (producida por Toray Industries, Inc., forma de la sección transversal; círculo perfecto, peso específico: 1,8 g/cm³, longitud de la fibra 3 mm)

 - Fibra conductora A obtenida mediante el siguiente procedimiento de producción
- 35 [0126] Se añadieron 100 g de fibra TR-55 corta (longitud de la fibra 1 mm) a 1000 ml de líquido MK-430 para electrochapado de cobre (producido por Muromachi Chemical Inc.), y posteriormente se llevó a cabo un tratamiento de chapado a 50°C durante 45 minutos, para obtener una fibra conductora A. Se encontró que la forma de la sección transversal de la fibra conductora A era la de un círculo perfecto, el peso específico era de 1,6 g/cm³, el espesor de la capa conductora fue de 100 nm, y la relación del [volumen de núcleo] / [volumen de la capa conductora] fue de 40 13,3.
- [0127] Mientras se llevó a cabo la determinación del diámetro promedio de la partícula de resina termoplástica [C], la partícula conductora [D] (en las realizaciones, la partícula conductora cuyo núcleo o centro de la resina termoplástica está revestido con una sustancia conductora [E], la relación de contenido de las partículas o fibras de 45 las [C], [D] anteriormente mencionadas (en las realizaciones [E]) presentes en un intervalo de profundidad del 20% del espesor del preimpregnado, la resistencia a la compresión después del impacto y la conductividad del material compuesto reforzado con fibra de carbono en las siguientes condiciones. Excepto en donde se establece explícitamente de otra forma, la determinación se llevó a cabo en un ambiente con una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50%.
 - (1) Determinaciones de diámetros promedio de las partículas [C]m [D] (en las realizaciones [E]) y relación volumétrica expresada como [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora] de la partícula conductora revestida con sustancia conductora.
- 55 [0128] Como en el caso del diámetro de la partícula, por ejemplo, se determinó éste como el valor promedio (n=50) de los diámetros de partículas fotografiando las partículas a un aumento de 1000 veces o más mediante un microscopio tal como un microscopio de barrido de electrones, seleccionando una partícula arbitrariamente, y tomando el diámetro del círculo circunscrito de la partícula como el diámetro de la partícula. Y, donde se determinó una relación volumétrica expresada como [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora] de la partícula 60 conductora revestida con una sustancia conductora, en primer lugar, se midió un diámetro promedio de la partícula del núcleo de la partícula conductora (diámetro promedio de la partícula) mediante el procedimiento anteriormente mencionado, y después de esto, se fotografió una sección transversal de la partícula conductora revestida con la sustancia conductora mediante un microscopio de tipo barrido a un aumento de 10.000 veces, se midió el espesor de la capa conductora (n=10), y se calculó su valor promedio. Se llevó a cabo dicha determinación para las 65 partículas conductoras arbitrariamente seleccionadas anteriormente mencionadas (n=50). El diámetro promedio de la partícula del núcleo de la partícula conductora y 2 veces el valor promedio del espesor de la capa conductora se

añadieron conjuntamente y se tomaron como diámetro promedio de la partícula conductora (diámetro promedio de la partícula). Y, basándose en el diámetro promedio del núcleo de la partícula conductora (diámetro promedio de la partícula) y el diámetro promedio de la partícula conductora (diámetro promedio de la partícula), se calculó una relación volumétrica expresada como [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora]. Análogamente, para partículas no esféricas, suponiendo la esfera circunscrita del núcleo, se calculó un valor calculado suponiendo una esfera revestida sobre la esfera circunscrita con la capa conductora medida mediante el procedimiento anteriormente mencionado tomándolo como relación volumétrica.

[0129] Determinación de los resultados del diámetro promedio de partículas de cada partícula de la partícula de 10 resina termoplástica y la partícula conductora fueron como sigue.

<Partícula de resina termoplástica>

[0130]

15

- Partícula SP-10 de Nylon 12 (producida por Toray Industries, Inc.) ···10.2 μm
- Partícula A de nylon modificado con epoxi A···12.5 µm

<Partícula conductora>

20

[0131]

- 8 "Micropearl" AU215…15,51 μm
- "Micropearl" AU225...25,0 µm
- 25 "Bellpearl" C-2000···15,3 μm
 - Partícula conductora B···13,8 µm
 - Partícula conductora C···12,7 µm
 - Partícula conductora D···12,9 μm
 - Partícula conductora E…12,7 μm
- 30 Partícula conductora F···13,0 µm
 - Partícula conductora G···13,1 µm
 - Superficie tratada del artículo I de "Micropearl" AU215...15,5 µm
 - Superficie tratado del artículo J de "Bellpearl"C-2000 \cdots 15,3 μm
- 35 (2) Determinación del diámetro promedio de la fibra y de la relación volumétrica expresada como [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora] de la fibra conductora revestida con la sustancia conductora
- [0132] Como en el caso del diámetro promedio de la fibra (diámetro promedio de fibra), por ejemplo, se determinó como el valor promedio (n=50) de los diámetros de fibras fotografiando las fibras a un aumento de 1000 veces o más 40 mediante un microscopio tal como un microscopio de barrido de electrones, seleccionando arbitrariamente la sección transversal de la fibra, y tomando el diámetro del círculo circunscrito de la fibra como el diámetro de la fibra. Y, donde se determinó una relación volumétrica expresada por el [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora] de la fibra conductora revestida con la sustancia conductora, en primer lugar, se midió un diámetro promedio de la fibra del núcleo de la fibra conductora (diámetro promedio de fibra) mediante el procedimiento 45 anteriormente mencionado. Y a continuación, se fotografió una sección transversal de la fibra conductora revestida con la sustancia conductora mediante un microscopio de tipo barrido a un aumento de 10.000 veces, se midió el espesor de la capa conductora (n=10), y se calculó su valor promedio. Se llevó a cabo dicha determinación para las fibras conductoras arbitrariamente seleccionadas anteriormente mencionadas (n=50). El diámetro promedio de la fibra del núcleo de la fibra conductora y 2 veces el valor promedio del espesor de la capa conductora se añadieron 50 conjuntamente y se tomaron como el diámetro promedio de la fibra conductora, se calculó una relación volumétrica expresada por el [volumen del núcleo] / [volumen de la capa conductora]. Mientras tanto, la determinación del resultado del diámetro promedio de la fibra de cada fibra de la fibra de resina termoplástica y de la fibra conductora fue como sigue.
- 55 <Fibra de resina termoplástica>

[0133]

• Fibra TR-55 corta...5,4 µm

60

<Fibra conductora>

[0134]

- 65 "Torayca" fibra MLD-30 molturada ···7.2 μm
 - "Torayca" fibra T008-3 cortada ···6.9 μm

- Fibra conductora A...5.6 µm
- (3) Relación de contenido de la partícula de [C] y [D] (en las realizaciones [E]) presente en el intervalo de profundidad del 20% del espesor del preimpregnado.
- [0135] Se mantuvo un preimpregnado y se puso en estrecho contacto entre 2 superficies lisas de revestimientos de resina de politetrafluoroetileno, y se gelificaron y endurecieron aumentando gradualmente la temperatura hasta 150°C en 7 días para preparar un producto preimpregnado endurecido revestido. Tras el endurecimiento, se cortó en una dirección perpendicular a la superficie puesta en estrecho contacto, y después se pulió la sección transversal, se aumentó 200 veces o más mediante un microscopio óptico y se fotografió de tal manera que las superficies tanto superior como inferior del preimpregnado quedaron a la vista. Mediante el mismo procedimiento, se midieron las distancias entre el revestimiento de resina de politetrafluoroetileno en 5 posiciones en la dirección horizontal de la fotografía de la sección transversal y se tomó su valor promedio (n=10) como el espesor del preimpregnado.
- 15 [0136] En ambos lados de la fotografía de este producto endurecido del preimpregnado, se retiraron 2 líneas que eran paralelas a la superficie del preimpregnado a las posiciones del 20% de profundidad desde la superficie del producto endurecido del preimpregnado. A continuación, se determinaron el área total de la partícula anteriormente mencionada presente entre la superficie del preimpregnado y la línea anteriormente mencionada, y el área total de la partícula presente a través del espesor del preimpregnado, y se calculó la relación de contenido de la partícula presente en el intervalo del 20% de profundidad de la superficie del preimpregnado, con respecto al 100% del espesor del preimpregnado. Aquí, se determinó el área total de la partícula anteriormente mencionada sujetando la parte de la partícula desde la fotografía de la sección transversal y pesando su peso. En el caso en el que fue difícil la distinción de las partículas dispersas en la resina tras tomar la fotografía, se fotografió la partícula tras el coloreado, apropiadamente.
 - (4) Determinación de la resistividad volumétrica de la partícula conductora
- [0137] Mediante el uso de un sistema de medida de la resistencia del polvo de tipo MCP-PD51 fabricado por Dia Instruments Co., Ltd., se ajustó una muestra a una celda cilíndrica que tenía 4 electrodos sonda, y se midieron los valores del espesor y la resistividad en una estado en el que se aplicó a la muestra una presión de 60 MPa, y entre dichos valores, se calculó la resistividad volumétrica.
 - [0138] Mientras tanto, la resistividad volumétrica de las partículas conductoras fue como sigue
- 35 <Partícula conductora>

[0139]

- "Micropearl" AU215···1,4X10⁻³ Ωcm
- 40 "Micropearl" AU225···1,6X10⁻³ Ωm
 - "Bellpearl" C-2000···2,0X10⁻² Ωm
 - Partícula conductora B···5,0X10⁻² Ωcm
 - Partícula conductora $C\cdots 3,5X10^{-2}~\Omega cm$
 - Partícula conductora D···5,2X10⁻² Ωcm
- 45 Partícula conductora E···4,5X10⁻⁴ Ωcm
 - Partícula conductora F···4.0X10⁻² Ωcm
 - Partícula conductora G···6,1X10⁻⁴ Ωcm
 - "Micropearl" AU215 superficie tratado del artículo I···1,4X10⁻³ Ωcm
 - "Bellpearl" C-2000 superficie tratado del artículo J···2,0X10⁻² Ωcm
 - <Fibra conductora>

[0140]

50

- 55 "Torayca" fibra MLD-30 molturada···6,6X10⁻² Ωcm
 - "Torayca" fibra T008-3 cortada···9,3X10⁻² Ωcm
 - Fibra conductora A···7,1X10⁻³ Ωcm
 - (5) determinación de la resistencia a la compresión tras el impacto del material compuesto reforzado fibra
- [0141] Se tendieron 24 capas de preimpregnado unidireccional de manera casi isotrópica [+45°/0°/-45°/90°] 3s, y se moldearon en un autoclave a una temperatura de 180°C durante 2 horas con una presión de 0,59 MPa y a una velocidad de calentamiento de 1,5°C/min antes de endurecer a las 2 horas, para preparar 25 piezas de laminado. De cada una de esta láminas, se cortó una muestra con una longitud de 150 mm X 100 mm de anchura y, de acuerdo con la norma SACMA SRM 2R-94, se determinó la resistencia a la compresión tras el impacto añadiendo un impacto

por caída de 6,7 J/mm en su parte central.

(6) Determinación de la conductividad del material compuesto reforzado con fibra

[0142] Se tendieron 24 capas de preimpregnado unidireccional de manera cuasi isotrópica en constitución [+45°/0°/-45°/90°] 3s, y se moldearon en un autoclave a una temperatura de 180°C durante 2 horas con una presión de 0,59 MPA y a una velocidad de calentamiento de 1,5°C/min antes de endurecer a las 2 horas, para preparar 25 piezas de laminado. De cada una de esta láminas, se cortó una muestra con una longitud de 50 mm X 50 mm de anchura y se revistió por ambos lados con la pasta conductora "Dotite" (marca comercial) D-550 (producida por Fujikura Kasei Co., Ltd.), para preparar una muestra. Para estas muestras, mediante el uso del multímetro digital R6581 producido por Advantest Corp., se midió la resistividad en la dirección del laminado mediante el 10 procedimiento de las cuatro sondas para obtener la resistividad volumétrica.

(Ejemplo 1)

- [0143] Mediante una amasadora, se combinaron 10 partes en peso de PES5003P y se disolvieron en 50 partes en peso de "Epikote (marca comercial)" 825 y 50 partes en peso de ELM434, y a continuación, se amasaron 19,98 partes en peso de partícula A de nilón modificado con epoxi y 0,02 partes en peso de "Micropearl (marca comercial)" AU215, y además, se amasaron 40 partes en peso de 4,4'-diaminodifenil sulfona, que es un endurecedor, para preparar una composición de resina termoendurecible.
- 20 **[0144]** La composición de resina termoendurecible preparada se revistió sobre un papel de despegado usando un revestidor de cuchilla, para preparar 2 láminas de película de resina de 52 g/m². A continuación, sobre la fibra de carbono (T800S-24K-10E) dispuesta en una lámina unidireccional, se superpusieron 2 láminas de la película de resina preparada en el anteriormente mencionado por ambos lados de la fibra de carbono, y se impregnaron con la resina mediante calor y presión, para preparar un preimpregnado unidireccional cuyo peso por unidad de área de la 25 fibra de carbono fue de 190 g/m² y la relación en peso de la matriz de resina fue de 35,4%.
- [0145] Mediante el uso del preimpregnado unidireccional preparado, se determinó la relación de contenido de la partícula presente en el intervalo del 20% de profundidad del espesor del impregnado, la resistencia a la compresión después del impacto y la conductividad del material compuesto reforzado con fibra. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

(Ejemplos 2 a 22 y Ejemplos comparativos 1 a 7)

[0146] Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se cambiaron los tipos de fibra de carbono, la partícula de resina termoplástica o la partícula conductora o las cantidades compuestas, tal como se muestra en las Tablas 1 a 4. Mediante el uso del preimpregnado unidireccional preparado, se determinaron la relación de contenido de la partícula presente en el intervalo del 20% de profundidad del espesor del preimpregnado, la resistencia a la compresión después del impacto y la conductividad del material compuesto reforzado con fibra.

(Ejemplo 23)

60

- [0147] Mediante una amasadora, se combinaron a continuación 10 partes en peso de PES5003P y se disolvieron en 50 partes en peso de "Epikote (marca comercial)" 825 y 50 partes en peso de ELM434, y además, se amasaron 45 40 partes en peso de 4,4'-diaminodifenil sulfona, que es un endurecedor, para preparar una composición de resina termoendurecible. Esta matriz de resina se tomó como resina primaria.
- [0148] Mediante una amasadora, se combinaron a continuación 10 partes en peso de PES5003P y se disolvieron en 50 partes en peso de "Epikote (marca comercial)" 825 y 50 partes en peso de ELM434, y a continuación, se amasaron 62,5 partes en peso de la partícula A de nylon modificado con epoxi y 1,3 partes en peso de "Micropearl (marca comercial)" AU215, y además, se amasaron 40 partes en peso de 4,4'-diaminodifenil sulfona, que es un endurecedor, para preparar una composición de resina termoendurecible.
- [0149] La resina primaria preparada se revistió en un papel de despegado mediante el uso de un revestidor de cuchilla, para preparar 2 láminas de película de resina de 31,5 g/m². A continuación, sobre fibra de carbono (T800S-24K-10E) dispuesta en una lámina unidireccional, se superpusieron 2 láminas de la película de resina preparada en el anteriormente mencionado por ambos lados de la fibra de carbono, y se impregnaron con la resina mediante calor y presión, para preparar un preimpregnado unidireccional cuyo peso por unidad de área de la fibra de carbono fue de 190 g/m² y la relación en peso de la matriz de resina fue de 24,9%.

[0150] A continuación, la resina secundaria preparada se revistió en un papel de despegado usando un revestidor de cuchilla, para preparar 2 láminas de película de resina de 20,5 g/m². A continuación, entre estas películas de resina secundaria enfrentadas entre sí, se insertó el preimpregnado impregnado primario, para preparar un

preimpregnado impregnado secundario. Este preimpregnado cuyo peso por unidad de área de la fibra de carbono fue de 190 g/m² y la relación en peso de la matriz de resina fue de 35,4% se preparó como un preimpregnado impregnado secundario. En la Tabla 4 se muestra la composición de la matriz de resina de este preimpregnado impregnado secundario.

5

[0151] Mediante el uso del preimpregnado impregnado secundario preparado, se determinaron la relación de contenido de la partícula presente en el intervalo del 20% de profundidad del espesor del preimpregnado, la resistencia a la compresión tras el impacto y la conductividad del material compuesto reforzado con fibra. En la Tabla 4 se muestras los resultados obtenidos

10

[0152] En las Tablas 1 a 4 se resumen los resultados obtenidos

[Tabla 1]

15 **[0153]**

Tabla 2

				Ejer	nplo		
		1	2	3	4	5	6
	Fibra de carbono	T800S	T800S	T800S	T800S	T800S	T800S
	Resina termoendurecible						
	Epikote 825	50	50	50	50	50	50
	• ELM434	50	50	50	50	50	50
	4,4'-diaminodifenil sulfona	40	40	40	40	40	40
	• PES5003P	10	10	10	10	10	10
	Partícula de resina termoplástica						
	• SP-10	0	0	0	0	0	0
Composición de resina termoendurecible	Partícula de nylon modificada con epoxy A	19,98	19,8	19,6	18	15	10
	Partícula conductora						
	"Micropearl" AU215	0,02	0,2	0,4	2	5	10
	"Micropearl" AU225	0	0	0	0	0	0
	"Bellpeari" C-2000	0	0	0	0	0	0
	Partícula conductora B	0	0	0	0	0	0
	Partícula conductora C	0	0	0	0	0	0
	Partícula conductora D	0	0	0	0	0	0
	Partícula conductora E	0	0	0	0	0	0
	Partícula conductora F	0	0	0	0	0	0
	Partícula conductora G	0	0	0	0	0	0
	Artículo de superficie tratada I de "Micropearl" AU215	0	0	0	0	0	0
	Artículo de superficie tratada J de "Bellpearl" C-2000	0	0	0	0	0	0
	Cantidad de composición de [C] (part. en peso)	999,0	99,0	49,0	9,0	3,0	1,0
Características del prepreg	Cociente del contenido de parts en el		98	97	96	97	100

(continuación)

		Ejemplo									
		1	2	3	4	5	6				
Características del material compuesto	Resistencia a compresión tras el impacto (MPa)	290	288	289	287	280	265				
	Resistividad volumétrica (Ωcm)	1,1x10 ⁵	1,5x10 ⁴	5,0x10 ³	4,2x10 ³	4,0x10 ³	4,2x10 ³				

[Tabla 3] **[0154]**

Tabla 3

				Ejei	mplo			Ejemplo comparativo				
		8	9	10	11	12	13	5	6	7		
	Fibra de carbono	T800S	T800S	T800S								
	Resina termoendurecible											
	• Epikote 825	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
	• ELM434	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
	• 4,4'- diaminodifenil sulfona • PES5003P	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
	1 2000001	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	Partícula de resina termoplástica											
Composició n de resina termoendu-	• SP-10	19,98	19,8	19,6	18	15	10	20	19,99	8		
recible	Partícula de nylon modificada con epoxi A	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Partícula conductora • "Micropearl" AU215 • "Micropearl" AU225											
	• "Belipearl" C- 2000	0,02	0,2	0,4	2	5	10	0	0,01	12		
	Partícula conductora B	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Partícula conductora C	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		0	0	0	0	0	0	0	0	0		

(continuación)

		Ejemplo							Ejemplo comparativo			
		8	9	10	11	12	13	5	6	7		
	Partícula conductora D Partícula conductora	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	E • Partícula conductora	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	F • Partícula conductora	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	G • Artículo de superficie tratada I de "Micropearl"	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	AU215	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	 Artículo de superficie tratada J de "Bellpearl" C- 	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Cantidad de composición de [C] (part. en peso)/ cantidad de composición de [D] (part. en peso)	999,0	99,0	49,0	9,0	3,0	1,0	-	1999,0	0, 7		
Característi- cas del Prepreg	Cociente del contenido de parts. en el intervalo de profundidad del 20%	96	97	97	98	96	97	97	98	9 7		
Característi- cas del Material	Resistencia a compresión tras el impacto (MPa) Resistividad volumétrica	345	343	343	335	328	298	343	344	25		
compuesto	(Ωcm)	9,8x10 ⁴	1,3x1 0 ⁴	4,8x10 ³	4,0x10 ³	3,9x10 ³	3,8x10 ³	1,4x10 ⁶	1,0x10 ⁶	8		

[Tabla 4] **[0155]** 5

Tabla 4

			Ejemplo										
		14	15	16	17	18	19	20	21		22	23	
	Fibra de carbono	T800S		T800S	T800S								
	Resina termoendure- cible • Epikote 825 • ELM434 • 4,4'-	50 50		50 50	50 50								
	diaminodifenil	40	40	40	40	40	40	40	40		40	40	
	• PES5003P	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	
Composició n de resina termoendu- recible	Partícula de resina termoplástica • SP-10 • Partícula de nylon modificada con epoxi A	0 19,6		0 19,6	0 19,6								
	Partícula conductora • "Micropearl" AU215	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0,4	
	• "Micropearl"AU22	0	0	0	0	0	0	0	0		0,4	0	
	5 • "Bellpearl"C-	0,4	0	0	0	0	0	0	0		0	0	
	2000 • Partícula	0	0,4	0	0	0	0	0	0		0	0	
	conductora B • Partícula	0	0	0,4	0	0	0	0	0		0	0	

(continuación)

							Ejemplo				
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
	Partícula conductora D	0	0	0	0,4	0	0	0	0	0	0
	Partícula conductora E	0	0	0	0	0,4	0	0	0	0	0
	Partícula conductora F	0	0	0	0	0	0,4	0	0	0	0
	 Partícula conductora G Artículo de superficie tratada I 	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	de "MicropearrAU21 5	0	0	0	0	0	0	0,4	0	0	0
	Artículo de superficie tratada J de "Bellpearl" C 2000	0	0	0	0	0	0	0	0,4	0	0
	Cantidad de composición de [C] (part. en peso)/ cantidad de composición de [D] (part. en peso)	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0
Característi- cas del prepreg	Cociente del contenido de parts. en el intervalo de profundidad del 20%	96	97	98	97	98	98	97	97	98	99
Característic as del material compuesto	Resistencia a compresión tras el impacto (MPa) Resistividad volumétrica (Ωcm)	285 2,8x10 ³	290 3,7x10 ⁴	301 1,1x10 ⁴	297 3,5x10 ⁴	303 4,8x10 ³	291 2,2x10 ⁴	299 5,3x10 ³	296 2,6x10 ³	290 2,1x10 ³	308 2,0x10 ³

[0156] Por comparación entre los Ejemplos 1 y 6 y los Ejemplos Comparativos 1 y 4, se encuentra que el material compuesto reforzado con fibra de carbono de la presente invención consigue peculiarmente una elevada resistencia a la compresión tras el impacto y una baja resistividad volumétrica, y satisface un elevado nivel de resistencia al impacto y conductividad en su conjunto. Y, la relación entre estos resultados y el alcance de la reivindicación de la presente invención se resume en la Fig. 2. En la Fig. 2, la relación en peso expresada por la [cantidad de compuesto de la partícula de resina termoplástica (partes en peso)] / [cantidad de compuesto de la partícula conductora (partes en peso)] se muestra en la línea horizontal y, "O" denota el valor de la resistencia a la compresión después del impacto y se muestra en la línea vertical de la izquierda y "▲" denota la resistividad volumétrica y se muestra en la línea vertical derecha. Normalmente, cuando la relación en peso expresada por la [Cantidad combinada de la partícula de resina termoplástica (partes en peso)] / [Cantidad combinada de la partícula conductora (partes en peso) es grande, la resistencia al impacto es excelente, pero la resistividad volumétrica también llega a ser grande, y. cuando la relación en peso expresada por la [Cantidad combinada de la partícula de resina termoplástica (partes en peso)] / [Cantidad combinada de la partícula conductora (partes en peso)] es pequeña, la resistividad volumétrica es pequeña, pero la resistencia al impacto es mala. Se encuentra que, en la presente invención, el alcance de la Reivindicación 1 es un alcance en el que se puede conseguir una baja resistividad volumétrica y una elevada resistencia a la compresión tras el impacto, y este es el intervalo en el que la conductividad y la resistencia al impacto pueden ser compatibles.

[0157] Análogamente a estos resultados, lo mismo se puede decir por comparación entre los Ejemplos 7 a 23 y los Ejemplos Comparativos 5 a 7. Además, por comparación entre el Ejemplo 3 y el Ejemplo 7, se encuentra que el Ejemplo 3 en el que se usó T800S-24K-10E que es una fibra de carbono que tiene un módulo de tracción de 290 GPa es más excelente en comparación con el Ejemplo 7 en el que se usó T700S-24K-50C que es una fibra de carbono que tiene un módulo de tracción de 230 GPa. Y, tal como se muestra en los Ejemplos 14 a 23, en la presente invención, se pueden usar diversas combinaciones de partículas de resinas termoplásticas y partículas conductoras.

[0158] Se ha descubierto que, en comparación con los Ejemplos 3 y 14, la superficie de los artículos tratados de las partículas conductoras, tal como se muestra en los Ejemplos 20 y 21 puede conseguir una fuerte adhesión a la resina termoendurecible, y ha conseguido una mayor resistencia a la compresión tras el impacto.

[0159] En el Ejemplo 23 en el que se usó el preimpregnado impregnado secundario, la relación de contenido de la partícula en la profundidad del 20% es mayor que en el Ejemplo 3, y se ha descubierto que se pueden obtener una conductividad y resistencia al impacto superiores.

35 [Aplicabilidad industrial]

5

10

15

30

40

[0160] El preimpregnado y el material compuesto reforzado con fibra de carbono de la presente invención tienen una excelente resistencia al impacto y conductividad en conjunto, y se pueden aplicar ampliamente a un elemento estructural de una aeronave, un álabe de un aerogenerador, un panel externo de automóvil y a aplicaciones de ordenadores tal como una bandeja IC o un chasis de ordenador portátil conectado a tierra (carcasa), y es útil.

REIVINDICACIONES

- 1. Un preimpregnado que contiene una fibra de carbono [A] y una resina termoendurecible [B], y adicionalmente, que satisface lo siguiente:
- están contenidas una partícula de resina termoplástica [C] y una partícula conductora [D], y la relación en peso expresara por el [contenido de [C] (partes en peso)] / [contenido de [D] (partes en peso)] es de 1 a 1000.
- 2. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el diámetro de partícula de la partícula conductora [D] anteriormente mencionada es, en su diámetro promedio, igual o mayor que un diámetro promedio del diámetro de partícula de la partícula de resina termoplástica [C] anteriormente mencionada y su diámetro promedio es como máximo de 150 µm.

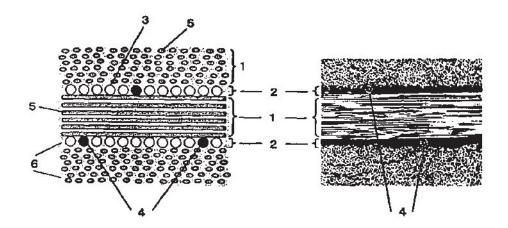
5

25

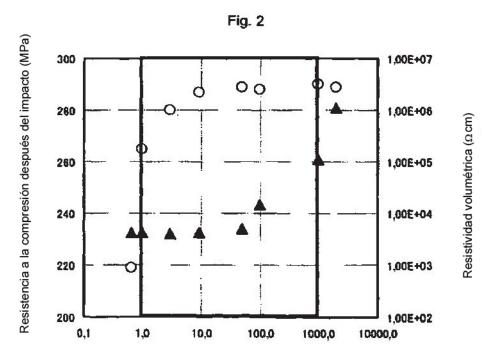
30

- 3. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la partícula conductora [D] anteriormente mencionada es al menos de un tipo seleccionado entre el grupo que consiste en una partícula de carbono, una partícula cuyo núcleo de material inorgánico está revestido con una sustancia conductora, y una partícula cuyo núcleo de material orgánico está revestido con una sustancia conductora.
- Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que cada partícula de resina termoplástica [C]
 anteriormente mencionada y la partícula conductora [D] anteriormente mencionada tiene un diámetro promedio de 1 a 150 μm.
 - 5. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la partícula conductora [D] anteriormente mencionada tiene una resistividad volumétrica de 10 a $10^{-9} \Omega cm$.
 - 6. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que en cada una de las partículas de resina termoplástica [C] anteriormente mencionadas y la partícula conductora [D] anteriormente mencionada, del 90 al 100% en peso de ellas está localizado en el intervalo del 20% de profundidad entre ambas superficies del preimpregnado en la dirección del espesor.
 - 7. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 6, en el que del 90 al 100% en peso de cada una de las partículas [C] y partículas [D] anteriormente mencionadas se localiza en un intervalo del 20% de profundidad desde una superficie del preimpregnado en la dirección del espesor.
- 35 8. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 6, en el que del 90 al 100% de cada una de las partículas [C] y partículas [D] anteriormente mencionadas se localiza en un intervalo del 20% de profundidad desde la superficie superior del preimpregnado y se localiza en un intervalo del 20% de profundidad desde la superficie inferior del preimpregnado.
- 9. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el peso total de la partícula de resina termoplástica [C] anteriormente mencionada y de la partícula conductora [D] anteriormente mencionada es del 1 al 20% en peso con respecto al preimpregnado.
- 10. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la partícula [D] conductora anteriormente mencionada tiene un peso específico de 0,8 a 3,2.
 - 11. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la partícula conductora [D] anteriormente mencionada se ha sometido a un tratamiento superficial.
- 12. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 11, en el que el tratamiento superficial anteriormente mencionado es al menos de un tipo seleccionado entre el grupo que consiste en un tratamiento de acoplamiento, un tratamiento de oxidación, una ozonización, un tratamiento con plasma, un tratamiento con arco voltaico y un tratamiento de chorro, y en el que opcionalmente el tratamiento de acoplamiento es un tratamiento de oxidación en medio líquido.
 - 13. Un preimpregnado de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la fibra de carbono tiene un módulo de tracción de 260 a 400 GPa.
- 14. Un material compuesto reforzado con fibra de carbono producido mediante endurecimiento de un preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



Cantidad combinada de resina termoplástica (partes en peso)/ Cantidad combinada de partícula conductora (partes en peso)