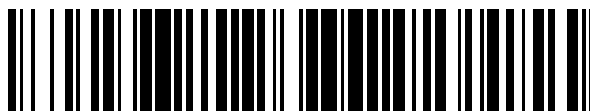


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 995**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 77/12 (2006.01)

C08G 59/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06781026 .7**

96 Fecha de presentación: **12.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1914266**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

54 Título: **Material Preimpregnado**

30 Prioridad:
13.07.2005 JP 2005204278

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.03.2012

73 Titular/es:
**MITSUBISHI RAYON CO. LTD.
6-41, KONAN 1-CHOME
MINATO-KU TOKYO 108-8506, JP**

72 Inventor/es:
**ITO, Akihiro;
SAITOU, Tadayoshi;
SANTO, Ietsugu;
MURAMATSU, Junichi;
TAKAGI, Yasuo;
NUMATA, Kiharu;
FUKUHARA, Yasuhiro y
Oobayashi, Mina**

74 Agente/Representante:
Fúster Olaguibel, Gustavo Nicolás

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).

ES 2 376 995 T3

DESCRIPCIÓN

Material preimpregnado

CAMPO TÉCNICO

[0001]

5 La presente invención se refiere a un producto intermedio para un material compuesto que es útil para aeronaves, automóviles y otras industrias generales.

TÉCNICA ANTERIOR

[0002]

10 Se han usado tradicionalmente resinas epoxídicas en gran medida como resinas de matriz para materiales compuestos debido a su adhesividad o alta rigidez. Sin embargo, como el nivel de prestaciones requerido para los materiales compuestos aumenta cada vez más, están en marcha diversas investigaciones sobre las resinas de matriz que están usándose. Las prestaciones requeridas para los materiales compuestos incluyen, por ejemplo, resistencia al calor, resistencia al impacto (tenacidad) y propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad (particularmente resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS), o similar).

15 [0003]

20 Específicamente, una composición de resina epoxídica que comprende N,N,N',N'-tetraglicidilmetano (TGDDM) como componente principal, y 4,4'-diaminodifenilmetano (DDS) como agente de curado, se ha usado ampliamente en aplicaciones en las que se requiere resistencia al calor. Sin embargo, aunque esta composición tiene excelente resistencia al calor, rigidez o similar, tiene baja resistencia al impacto. Por consiguiente, con el fin de conferir resistencia al impacto, puede usarse como componente principal una resina epoxídica bifuncional, por ejemplo, una resina epoxídica de tipo bisfenol A. Sin embargo, en este caso, disminuye la resistencia al calor, volviéndose de ese modo a menudo insatisfactorias las prestaciones requeridas. Además, como intento para mejorar la resistencia al impacto, se ha propuesto un método de adición de un polímero de tipo caucho tal como un copolímero de acrilonitrilo-butadieno a una resina epoxídica, etc., y entonces separación por microfases de una capa de caucho que comprende el polímero de tipo caucho durante el curado de la resina epoxídica. Sin embargo, este método tiene también una tendencia a disminuir la resistencia al calor o a que disminuya la rigidez.

25 Como tal, ha sido muy difícil lograr la satisfacción tanto de la resistencia al impacto como de la resistencia al calor.

[0004]

30 Además, tal como se da a conocer en los documentos de patente 1 y 2, por ejemplo, existe un método de adición de una resina termoplástica, por ejemplo, polietersulfona (PES), a una composición de resina epoxídica que tiene alta resistencia al calor, con el fin de conferir resistencia al impacto a la composición de resina epoxídica. Sin embargo, con el fin de obtener un cierto efecto mediante este método, es necesario añadir una gran cantidad de una resina termoplástica, y como resultado la viscosidad de la composición de resina epoxídica aumenta. Generalmente, en la producción de un palo de golf o una raqueta de tenis que comprende un material compuesto, se usa un material preimpregnado obtenido mediante la impregnación de fibras de refuerzo con una composición de resina epoxídica como material de partida, y este material preimpregnado se prepara habitualmente calentando y sometiendo a presión fibras de refuerzo que se han dispuesto en una dirección sobre una composición de resina epoxídica aplicada sobre un papel recubierto con silicona, para impregnar así las fibras de refuerzo con la composición de resina epoxídica. Por este motivo, un aumento en la viscosidad de una composición de resina epoxídica de este tipo deteriora significativamente características tales como flexibilidad y adhesión apropiadas que se requieren sumamente para un material preimpregnado. Además, a medida que la viscosidad de la composición de resina epoxídica aumenta, la capacidad del material preimpregnado para pasar a través del proceso de producción también disminuye notablemente.

35 [0005]

45 Como método para mejorar la resistencia al impacto, se propone en el documento de patente 3 un método para mejorar la resistencia a la exfoliación entre capas en un material compuesto de múltiples capas. Este método implica distribuir partículas finas de una resina termoplástica concentrada entre las capas, pero tal método no puede evitar una reducción significativa en el nivel de adhesión de un material preimpregnado, mientras que presenta nuevos problemas tales como complicaciones en procesos y complicaciones en el control de calidad. El documento de patente 3 también da a conocer el uso de partículas finas de nailon 6 como las partículas finas de la resina termoplástica; sin embargo, el nailon 6 absorbe humedad en condiciones de alta temperatura y alta humedad, habitualmente hasta un grado del 4,5% en peso, y tal absorción de humedad puede deteriorar las propiedades mecánicas del material compuesto.

50

Además, para el mismo fin, se ha propuesto un intento de ubicar fibras cortadas o fibras molidas de nailon o similar entre las capas. Sin embargo, este método no puede evitar el mismo problema referente a la absorción de humedad, y el efecto no es necesariamente satisfactorio.

[0006]

- 5 Además, como método para mejorar la resistencia al impacto, se proponen métodos que implican insertar entre las capas una clase de capa de absorción de impactos que se denomina capa intercalada (véanse los documentos de patente 4 a 7). Sin embargo, en todos estos métodos, el grosor de la intercapa aumenta, y por tanto la razón de fibras puede disminuir, o la resistencia al calor y la resistencia mecánica en condiciones de alta temperatura y alta humedad del material compuesto resultante, la adhesión del material preimpregnado resultante y similares pueden deteriorarse, reduciéndose de ese modo la manejabilidad, o similares.

[0007]

- 15 Por tanto, el presente solicitante ha propuesto en el documento de patente 8 una tecnología que se refiere a un material preimpregnado que tiene resistencia al calor, resistencia al impacto y propiedades mecánicas a alta temperatura y alta humedad, mientras que mantiene propiedades apropiadas requeridas para un material preimpregnado, tales como adhesión y flexibilidad, o una buena capacidad para pasar a través del proceso de producción, material preimpregnado en el que se usa como resina de matriz una composición de resina obtenida combinando una mezcla de reacción de una resina epoxídica bifuncional, una resina epoxídica trifuncional y un compuesto de fenol, con una resina epoxídica tetrafuncional y una amina aromática.

[0008]

- 20 Sin embargo, recientemente, la demanda de prestaciones superiores de materiales compuestos en el mercado ha aumentado adicionalmente, y se desea un material que satisfaga simultáneamente mayor resistencia al calor, resistencia al impacto y propiedades mecánicas a alta temperatura y alta humedad.

- 25 Además, el documento de patente 8 describe que combinando adicionalmente un elastómero tal como un copolímero de butadieno-acrilonitrilo que tiene grupos carboxílicos en ambos extremos, con la composición de resina descrita anteriormente, puede presentarse una resistencia al impacto superior. Sin embargo, si simplemente se combina un componente de caucho tal como el elastómero, la resistencia al impacto puede mejorarse según la cantidad combinada, pero la resistencia al calor se deteriora de nuevo.

[0009]

- 30 Además, también se propone un método para inhibir la reducción de la resistencia al calor así como para mejorar las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad, combinando un componente de resistencia al calor. Por ejemplo, los documentos de patente 9 a 11 dan a conocer composiciones de resina obtenidas combinando una resina epoxídica con una resina de poliamida. Sin embargo, aunque se usen estas composiciones de resina para materiales preimpregnados, no se obtendrían efectos suficientes.

[0010]

- 35 Además, los documentos de patente 12 a 15, los documentos de patente 16 a 17 y el documento de patente 18 describen cada uno que se añade una resina de poliamida específica a una resina epoxídica, y esta mezcla se usa como resina de matriz de un material preimpregnado. Sin embargo, si se usa la composición de resina tal como se describe en los documentos de patente 12 a 15 en un material preimpregnado, se producen problemas tales como una mejora insuficiente de la resistencia al impacto, escasa capacidad del material preimpregnado para pasar a través del proceso de producción y corta vida útil del material preimpregnado. Además, con la tecnología descrita en los documentos de patente 16 a 17, la estructura de fases de la resina de matriz varía dependiendo de las condiciones de curado o el estado de mezclado de la resina de matriz. Como resultado, se hace difícil satisfacer simultáneamente tanto la resistencia al calor como las propiedades mecánicas a alta temperatura y alta humedad. Además, en la tecnología del documento de patente 18, puede mejorarse la resistencia al impacto, pero existe la desventaja de que no puede garantizarse una rigidez que satisfaga los requisitos del mercado.

[Documento de patente 1] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S58-124126

[Documento de patente 2] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S62-153349

[Documento de patente 3] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º H1-110537

[Documento de patente 4] Solicitud de patente estadounidense n.º 3472730

- 50 [Documento de patente 5] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S51-58484

[Documento de patente 6] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S60-63229

[Documento de patente 7] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S60-231738

[Documento de patente 8] Patente japonesa n.º 3026372

[Documento de patente 9] Publicación de patente examinada japonesa n.º S40-1874

[Documento de patente 10] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S55-71771

5 [Documento de patente 11] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S56-152832

[Documento de patente 12] Solicitud de patente estadounidense n.º 2705223

[Documento de patente 13] Solicitud de patente estadounidense n.º 2986539

[Documento de patente 14] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S58-53913

[Documento de patente 15] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S63-99222

10 [Documento de patente 16] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S61-103992

[Documento de patente 17] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º S64-6019

[Documento de patente 18] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º H3-203923

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

[Problemas que van a resolverse mediante la invención]

15 [0011]

La presente invención se ha logrado en consideración de tales circunstancias, y tiene como objeto proporcionar un material preimpregnado que puede proporcionar un material compuesto que satisface la alta resistencia al calor, resistencia al impacto y las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad.

[Medios para resolver los problemas]

20 [0012]

El material preimpregnado de la presente invención es un material preimpregnado que comprende una composición de resina y fibras de refuerzo,

en el que las fibras de refuerzo están impregnadas con la composición de resina, y la composición de resina comprende:

25 un componente de resina epoxídica (A) preparado mezclando 100 partes en masa en total de una mezcla que comprende de 10 a 90 partes en masa de una resina epoxídica bifuncional (a1), de 0,5 a 40 partes en masa de una resina epoxídica trifuncional (a2) y de 10 a 50 partes en masa de un compuesto de fenol (a3) representado por la siguiente fórmula (I), con de 1 a 45 partes en masa de una resina de poliamida (a4) representada por la siguiente
30 fórmula (II), componente en el que el 80% o más de los grupos hidroxilo fenólicos contenidos en el compuesto de fenol (a3) han reaccionado;

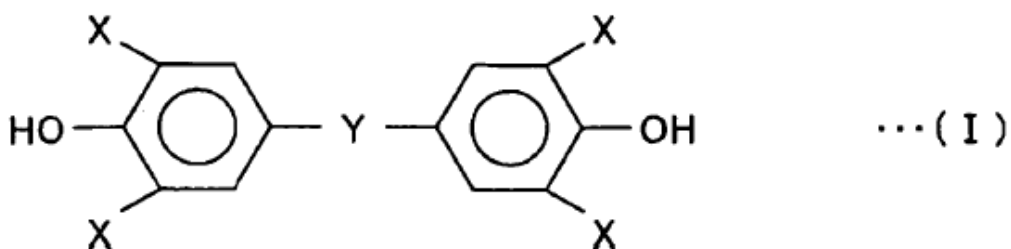
una resina epoxídica bifuncional (B),

una resina epoxídica tetrafuncional (C),

un compuesto de amina aromática (D); y

35 en la que la resina epoxídica bifuncional (B) está contenida en el intervalo de 10 a 50 partes en masa, y la resina epoxídica tetrafuncional (C) está contenida en el intervalo de 15 a 70 partes en masa, basándose en de 20 a 70 partes en masa del componente de resina epoxídica (A), y el compuesto de amina aromática (D) está contenido dentro del intervalo tal que el equivalente teórico del mismo en relación con el grupo epoxi está en el intervalo del 90 al 175%.

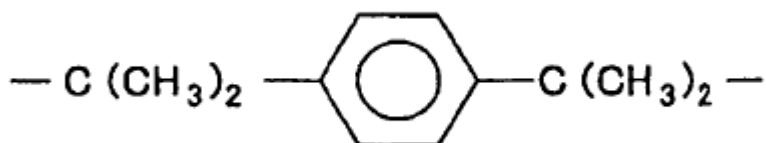
[Fórmula 1]



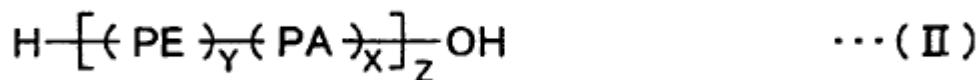
5

en la que X representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 6 o menos átomos de carbono, y Br; e Y representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un enlace directo, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, y un grupo representado por:

[Fórmula 2]



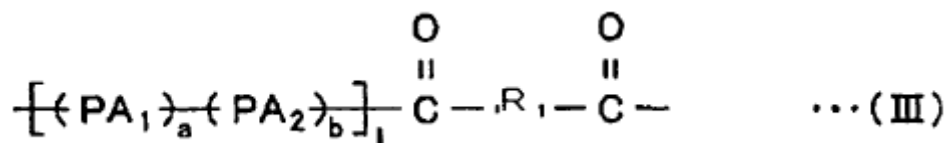
[Fórmula 3]



10

en la que X representa un número entero desde 1 hasta 10; Y representa un número entero desde 1 hasta 10 y Z representa un número entero desde 1 hasta 20; PA se representa por la siguiente fórmula (III):

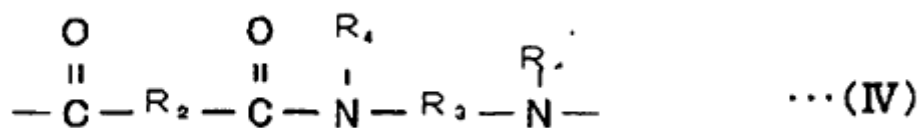
[Fórmula 4]



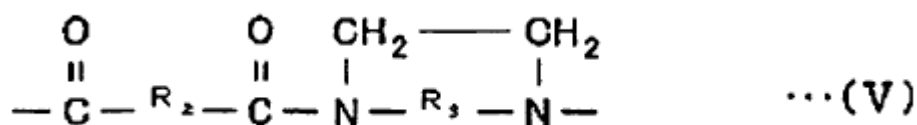
15

(en la que "a" representa un número entero desde 0 hasta 2, "b" representa un número entero desde 0 hasta 2 y "l" representa un número entero desde 1 hasta 10, siempre que "a" y "b" no sean 0 al mismo tiempo); R_1 es $-(\text{CH}_2)_\beta-$ (en el que β es un número entero desde 2 hasta 40); PA_1 y PA_2 se representan cada uno independientemente por la siguiente fórmula (IV) y/o fórmula (V); y PE se representa por la siguiente fórmula (VI):

[Fórmula 5]

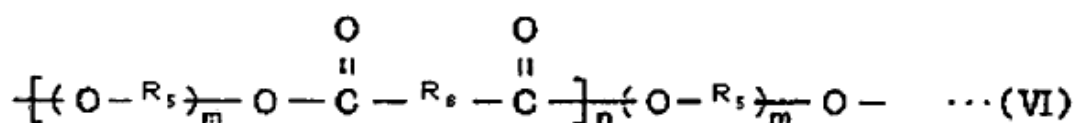


[Fórmula 6]



(En las fórmulas (IV) y (V), R_2 es $-(\text{CH}_2)_\beta-$ (en el que β es un número entero desde 2 hasta 40). R_3 es $-(\text{CH}_2)_d-$ (en el que d es un número entero desde 1 hasta 6). Además, R_4 y R_4' son cada uno independientemente H o CH_3 .

[Fórmula 7]



5

en la que "m" y "n" son un número entero desde 3 hasta 20 y un número entero desde 1 hasta 10, respectivamente, y R_5 es $-(\text{CH}_2)_e-$ (en el que e es un número entero desde 2 hasta 8). R_6 es $-(\text{CH}_2)_\gamma-$ (en el que γ es un número entero desde 2 hasta 40).

10

Además, el componente de resina epoxídica (A) se prepara preferiblemente mezclando preliminarmente la resina epoxídica bifuncional (a1) y/o la resina epoxídica trifuncional (a2) con calentamiento, con la resina de poliamida (a4), y luego mezclando y calentando la mezcla resultante al menos con el compuesto de fenol (a3).

[Efectos de la invención]

[0013]

15

Según la presente invención, puede proporcionarse un material preimpregnado que puede proporcionar un material compuesto que satisface la alta resistencia al calor, resistencia al impacto y propiedades mecánicas a alta temperatura y alta humedad.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

[0014]

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle.

20

El material preimpregnado de la presente invención es un material preimpregnado en el que se impregnan fibras de refuerzo con una composición de resina que contiene, como componentes esenciales, los componentes (A) a (D) que se describirán a continuación.

[Componente (A)]

25

El componente (A) es un componente de resina epoxídica obtenido mezclando una resina epoxídica bifuncional (a1), una resina epoxídica trifuncional (a2), un compuesto de fenol (a3) representado por la fórmula (I) y una resina de poliamida (a4) representada por la fórmula (II), y calentando la mezcla.

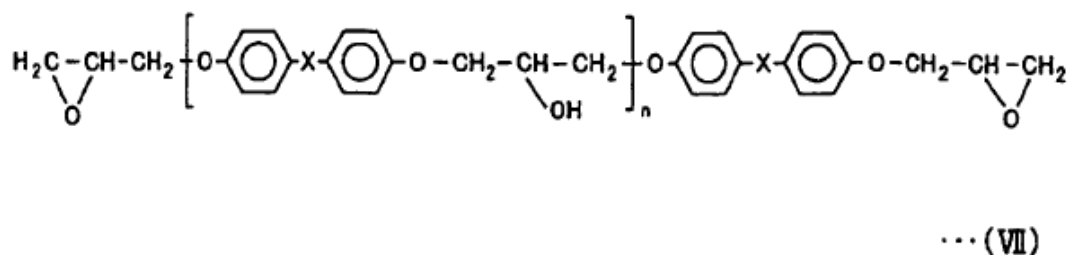
30

La resina epoxídica bifuncional como componente (a1) es una resina epoxídica que tiene dos grupos epoxi en su molécula, y ejemplos de la misma incluyen una resina epoxídica de tipo bisfenol A, una resina epoxídica de tipo bisfenol F, productos de bromación de las mismas, una resina epoxídica de tipo bisfenol S, una resina epoxídica que tiene una estructura principal de alquilo en la cadena principal, una resina epoxídica de tipo bifenilo, una resina epoxídica de tipo naftaleno, una resina epoxídica de tipo dicitopentadieno, una resina epoxídica de tipo fluoreno y productos de modificación de las mismas. Éstas pueden usarse solas o en una combinación de al menos dos clases de las mismas. Además, como un ejemplo de tales resinas, la resina epoxídica de tipo bisfenol se representa por la siguiente fórmula (VII).

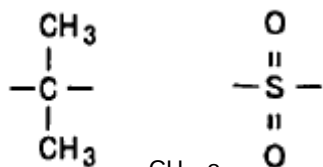
35

[0015]

[Fórmula 8]



en la que



X representa , -CH₂- o , y n representa un número entero de 0 a 30.

5 [0016]

La resina epoxídica trifuncional como componente (a2) es una resina epoxídica que tiene tres grupos epoxi en su molécula, y ejemplos representativos de la misma incluyen N,N,O-triglicidil-p- o -m-aminofenol, N,N,O-triglicidil-4-amino-m- o -5-amino-o-cresol y 1,1,1-(triglicidiloxifenil)metano.

10 Además, como resina epoxídica trifuncional, puede usarse una resina epoxídica trifuncional disponible comercialmente, incluyendo, por ejemplo, Ep630 fabricada por Japan Epoxy Resin Co., Ltd, YX-4, MY0510 fabricada por Huntsman Inc., ELM-100 fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd. y EXA4506 fabricada por Dainippon Ink and Chemical, Inc. Estas resinas epoxídicas trifuncionales pueden usarse solas o en una combinación de al menos dos clases de las mismas.

[0017]

15 El compuesto de fenol como componente (a3) satisface la fórmula estructural anterior (I), y ejemplos específicos del mismo incluyen 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetrametildihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetra-terc-butildifenilo, bisfenol F, tetrametilbisfenol F, bisfenol A, tetrametilbisfenol A, bisfenol S, tetrametilbisfenol S, 4,4'-(p-fenilendiisopropiliden)bis(xilenol). Pueden usarse solos o en una combinación de al menos dos clases de los mismos.

[0018]

20 La resina de poliamida como componente (a4) es una poliéter éster amida (copolímero de bloque de poliéter éster amida) representada por la fórmula (II). Esta poliéter éster amida es un polímero obtenido mediante una reacción entre un componente de poliamida y un componente de poliéter éster que incluye polioxialquilenglicol y ácido dicarboxílico, en el que el polímero tiene un enlace amida, un enlace éter y un enlace éster en la cadena molecular, presenta alta compatibilidad con una resina epoxídica y absorbe poca humedad en condiciones de alta temperatura y alta humedad. Por consiguiente, seleccionando esta poliéter éster amida, puede proporcionarse un material compuesto, que satisface la alta resistencia al calor y resistencia al impacto, así como las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad.

[0019]

En la fórmula (II), PA se representa por la fórmula (III), y PE se representa por la fórmula (VI).

30 Además, en la fórmula (III), PA₁ y PA₂ se representan cada uno independientemente por la fórmula (IV) y/o la fórmula (V). Es decir, tanto PA₁ como PA₂ pueden tener las estructuras representadas por cualquiera de la fórmula (IV) y la fórmula (V), o uno de PA₁ y PA₂ puede tener la estructura representada por la fórmula (IV), y el otro puede tener la estructura representada por la fórmula (V).

[0020]

35 Además, en la fórmula (II), X es un número entero desde 1 hasta 10, Y es un número entero desde 1 hasta 10 y Z es un número entero desde 1 hasta 20. En la fórmula (III), "a" es un número entero desde 0 hasta 2, "b" es un número entero desde 0 hasta 2 y "l" es un número entero desde 1 hasta 10, siempre que "a" y "b" no sean 0 al mismo tiempo. R₁ es - (CH₂)_γ- (en el que γ es un número entero desde 2 hasta 40).

[0021]

Además, en las fórmulas (IV) y (V), R_2 es $-(CH_2)_\beta-$ (en el que β es un número entero desde 2 hasta 40). R_3 es $-(CH_2)_d-$ (en el que d un número entero desde 1 hasta 6). R_4 y R_4' son cada uno independientemente H o CH_3 .

[0022]

- 5 Además, en la fórmula (VI), "m" y "n" son un número entero desde 3 hasta 20 y un número entero desde 1 hasta 10, respectivamente. R_5 es $-(CH_2)_e-$ (en el que e es un número entero desde 2 hasta 8). R_6 es $-(CH_2)_\gamma-$ (en el que γ es un número entero desde 2 hasta 40).

[0023]

- 10 Como método para preparar la poliéter éster amida, puede emplearse cualquier método para obtener un polímero uniforme que tiene un alto peso molecular. Por ejemplo, en primer lugar, puede mencionarse un método de síntesis de un oligómero de poliamida, adición de polioxialquilenglicol y ácido dicarboxílico al mismo, y calentamiento de la mezcla a presión reducida para lograr la polimerización hasta un alto grado de polimerización.

[0024]

- 15 Como poliéter éster amida, puede usarse un producto disponible comercialmente. Los ejemplos del producto de poliéter éster amida disponible comercialmente incluyen la serie TPAE (TPAE12, TPAE31, TPAE32, TPAE38, TPAE8, TPAE10, TPAE100, TPAE23, TPAE63, TPAE200, TPAE201, TPAE260 y TPAE260) fabricada por Fuji Kasei Co., Ltd.

- 20 Entre éstos, TPAE32 es una mezcla de los representados por la fórmula (II), y en las fórmulas (II) a (VI), $X = Y = 1$, $Z = 7,26$, $a = 0,16$, $b = 0,84$, $l = 2,23$, $\alpha = 10$, $\beta = 34$, $d = 2$, $m = 14$, $n = 1$, $\gamma = 10$ y $e = 4$, presentados como valores promedio. Además, R_4 y R_4' son ambos H. En TPAE32, PA_1 y PA_2 están en una mezcla de las estructuras representadas por la fórmula (IV) y la fórmula (V).

[0025]

- 25 El componente de resina epoxídica (A) puede obtenerse mezclando el componente (a1), componente (a2), componente (a3) y componente (a4) descritos anteriormente, y calentando la mezcla. Mientras se calienta la mezcla, puede añadirse un catalizador, si es necesario. En este caso, es necesario realizar el calentamiento de manera que el 80% o más de los grupos hidroxilo fenólicos contenidos en el compuesto de fenol (a3) experimenten una reacción, dejando por tanto sólo menos del 20% de los grupos hidroxilo fenólicos. Si permanece el 20% o más de los grupos hidroxilo fenólicos, la resistencia al agua y la estabilidad en almacenamiento de las composiciones de resina obtenidas disminuirán significativamente. Preferiblemente, la tasa de reacción de los grupos hidroxilo fenólicos es del 90% o más.

[0026]

- 30 En un método para preparar el componente de resina epoxídica (A), puede calentarse una mezcla del componente (a1) al (a4) en una condición tal que el 80% o más de los grupos hidroxilo fenólicos experimentan una reacción tal como se describió anteriormente, y preferiblemente en una condición tal que la reacción avanza de manera relativamente sin problemas. Específicamente, en el caso en el que no se usa un catalizador, la mezcla se calienta hasta el intervalo de 100 a 150°C durante de 5 a 24 horas, y en el caso en el que se usa un catalizador, la mezcla se calienta adecuadamente hasta el intervalo de 100 a 130°C durante de 2 a 6 horas.

[0027]

- 40 Un método más preferible para preparar el componente de resina epoxídica (A) incluye un método de producción que comprende mezclar preliminarmente el componente (a1) y/o el componente (a2) con el componente (a4), calentar la mezcla hasta el intervalo de 150 a 180°C durante de 1 a 6 horas para disolver al menos una parte del componente (a4) en el componente (a1) y/o el componente (a2), y entonces añadir los otros componentes esenciales incluyendo al menos el compuesto de fenol (C), y calentar la mezcla hasta el intervalo de 100 a 150°C durante de 5 a 24 horas en el caso de no usar catalizador, o hasta el intervalo de 100 a 130°C durante de 2 a 6 horas en el caso de usar un catalizador. Cuando se usa el componente de resina epoxídica (A) obtenido en este método de preparación, puede proporcionarse un material compuesto que satisface la alta resistencia al calor y resistencia al impacto, así como las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad.

[0028]

- 50 Además, el catalizador usado en la preparación del componente de resina epoxídica (A) no está particularmente limitado, siempre que promueva adecuadamente la reacción entre un grupo epoxi y un grupo hidroxilo fenólico, y trifenílfosfina (TPP) es particularmente preferible. La cantidad del catalizador puede fijarse adecuadamente de manera que la reacción avance sin ningún problema.

[0029]

El componente de resina epoxídica (A) puede prepararse de la manera descrita anteriormente, y para las proporciones de cada componente, se requiere el uso de 1 a 45 partes en masa de la resina de poliamida (a4), basándose en 100 partes en masa en total de una mezcla que incluye de 10 a 90 partes en masa de la resina epoxídica bifuncional (a1), de 0,5 a 40 partes en masa de la resina epoxídica trifuncional (a2) y de 10 a 50 partes en masa del compuesto de fenol (a3).

[0030]

En este caso, cuando la proporción de la resina epoxídica bifuncional (a1) se fija a 10 partes en masa o más, la resistencia al impacto de la composición de resina es suficiente; y cuando la proporción de la resina epoxídica bifuncional (a1) se fija a 90 partes en masa o menos, es posible inhibir una disminución en la resistencia al calor de la composición de resina. Cuando la proporción de la resina epoxídica trifuncional (a2) se fija a 0,5 partes en peso o más, es posible obtener suficiente resistencia al calor; y cuando la proporción de la resina epoxídica trifuncional (a2) se fija a 40 partes en masa o menos, se suprime al mínimo la posibilidad de que se produzca gelificación durante la preparación del componente de resina epoxídica (A). Cuando la proporción del compuesto de fenol (a3) se fija a 10 partes en masa o más, es posible obtener suficiente resistencia al impacto; y cuando la proporción del compuesto de fenol (a3) se fija a 50 partes en masa o menos, puede obtenerse una estructura principal con puentes densa durante la preparación del componente de resina epoxídica (A), proporcionando así buena resistencia al calor, y no hay ninguna posibilidad de que el 20% o más de los grupos hidroxilo fenólicos permanezcan sin reaccionar. Además, si la proporción de la resina de poliamida (a4) es de 1 parte en masa o más, basándose en 100 partes en masa en total de una mezcla de los componentes (a1) a (a3), la resistencia al impacto de la composición de resina es suficiente; y si la proporción de la resina de poliamida (a4) es de 45 partes en masa o menos, la viscosidad de la composición de resina se mantiene baja, y por tanto puede obtenerse un material preimpregnado que tiene buena manejabilidad. Una proporción más preferible de la resina de poliamida (a4) es de 3 a 20 partes en masa.

[0031]

Preparando el componente de resina epoxídica (A) como tal, es posible controlar la morfología de modo que tenga una estructura de mar e islas, en la que el compuesto de fenol (a3) y la resina de poliamida (a4) forman cada uno la fase de islas (segmentos blandos) y la resina epoxídica bifuncional (a1) y la resina epoxídica trifuncional (a2) forman cada una la fase de mar (segmentos duros).

Cuando la resina de poliamida (a4) se fija como la fase de islas en el componente de resina epoxídica (A), aunque la composición de resina obtenida se calienta y se cura, la resina de poliamida (a4) existe en la composición de resina como la fase de islas que toma el papel de un segmento blando en la composición de resina, sin separación de fases. Como resultado, la composición de resina obtenida presenta una resistencia al impacto muy alta. Además, como para los segmentos blandos, también está presente una fase de islas que incluye el compuesto de fenol (a3) además de la fase de islas que comprende la resina de poliamida (a4). Por consiguiente, se manifiesta un efecto sinérgico de cada segmento blando, y por tanto en comparación con un segmento blando formado por sólo uno de ellos, la resistencia al impacto de la composición de resina obtenida se mejora enormemente. Como resultado, cuando la composición de resina se usa en un material compuesto tal como un material compuesto de fibra de carbono, presenta alta compresión tras el impacto (CAI).

Además, puesto que la resina de poliamida (a4) se distribuye uniformemente en la composición de resina como una parte de islas, la absorción de humedad de la resina de poliamida (a4) puede reducirse drásticamente. Como resultado, también puede reducirse el deterioro de las propiedades mecánicas del material compuesto en condiciones de alta temperatura y alta humedad, lo que apenas se ha logrado en la técnica anterior.

[0032]

Además, la composición de resina obtenida usando, como fase de mar, la resina epoxídica tetrafuncional (C) descrita a continuación que puede presentar resistencia al calor, y el componente (D) descrito a continuación que sirve como agente de curado, en combinación con el componente (A), tiene excelente resistencia al calor con resistencia al impacto mejorada, tal como se describió anteriormente.

Específicamente, la composición de resina obtenida usando los componentes (B) a (D) tal como se describe a continuación, en combinación con el componente de resina epoxídica (A) presenta alta resistencia al calor con una temperatura de transición vítrea (Tg) de más de 150°C. Además, un material compuesto para el que se usa la composición de resina tiene una compresión tras el impacto (CAI) de más de 190 MPa, y también puede reducir el deterioro de las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad, y la resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS) a 70°C obtenida tras dejar que un material compuesto de fibra de carbono absorba humedad hasta la saturación, supera 50 MPa. Por consiguiente, usando la composición de resina en la que el componente de resina epoxídica (A) y los componentes (B) a (D) tal como se describe a continuación, puede proporcionarse un material compuesto que satisface la alta resistencia al calor, resistencia al impacto y las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad, que apenas se han logrado en la técnica anterior.

[0033]

Además, usando como resina de poliamida (a4) una poliéter éster amida representada por fórmula (II), que tiene particularmente una baja absorción de humedad incluso en condiciones de alta temperatura y alta humedad, las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad pueden potenciarse adicionalmente.

[0034]

5 [Componente (B)]

La resina epoxídica bifuncional usada como componente (B) puede usarse de la misma manera que diversas resinas epoxídicas mostradas a modo de ejemplo anteriormente como componente (a1). Además, las resinas epoxídicas bifuncionales usadas para el componente (a1) y el componente (B) pueden ser iguales o diferentes entre sí.

[0035]

10 [Componente (C)]

El componente (C) es un componente para mejorar la resistencia al calor de la composición de resina, y los ejemplos representativos de la resina epoxídica tetrafuncional que va a usarse incluyen N,N,N',N'-tetraglicidilaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-(4-aminofenil)-p-diisopropilbenceno y 1,1,2,2-(tetraglicidiloxifenil)etano.

[0036]

15 [Componente (D)]

El componente (D) es un componente que sirve como agente de curado, y como compuesto de amina aromática, se usan aminas aromáticas tales como 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifeniléter y bis(4-aminobenzoato) de trimetileno. Entre éstos, se prefieren particularmente 4,4'-diaminodifenilsulfona y 3,3'-diaminodifenilsulfona desde los puntos de vista de resistencia al calor o alta disponibilidad.

20 [0037]

[Composición de resina]

En la presente invención, la composición de resina para impregnar la fibra de refuerzo puede prepararse combinando, basándose en de 20 a 70 partes en masa del componente (A), de 10 a 50 partes en masa del componente (B), de 15 a 70 partes en masa del componente (C) y el compuesto de amina aromática (D) hasta el grado que el equivalente teórico del compuesto de amina aromática basado en el grupo epoxi, tal como se calcula a partir de la siguiente ecuación (VII), está en el intervalo del 90 al 175% de equivalente. Si las proporciones del componente (A) hasta el componente (C) están dentro de estas razones, puede obtenerse un material compuesto que satisface la alta resistencia al calor, resistencia al impacto y las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad. Además, si la proporción del componente (D) se fija al 90% de equivalente o más, la composición de resina puede curarse suficientemente, proporcionando de ese modo propiedades físicas satisfactorias. Por el contrario, si la proporción del componente (D) se fija al 175% de equivalentes o menos, la densidad de reticulación puede estar en un intervalo apropiado, y puede obtenerse una buena resistencia al calor y resistencia a disolventes. Más preferiblemente, la proporción del componente (A) se fija a de 30 a 60 partes en masa, y basándose en esto, las proporciones del componente (B) y el componente (C) se fijan a de 20 a 40 partes en masa y de 20 a 60 partes en masa, respectivamente. Además, la proporción del componente (D) es más preferiblemente del 100 al 150% del equivalente teórico.

Incluso más preferiblemente, la proporción del componente (A) se fija a de 45 a 55 partes en masa, la proporción del componente (B) se fija a de 20 a 35 partes en masa, la proporción del componente (C) se fija a de 20 a 35 partes en masa y la proporción del componente (D) se fija a de 35 a 45 partes en masa (del 100 al 130% del equivalente teórico).

40 [0038]

[Ecuación 1]

La cantidad teórica de componente (D) = [Moles totales de los grupos epoxi en los componentes (a1) y (a2) que se han consumido durante la preparación del componente (A)] - [Moles del OH fenólico en el componente (a3) que se ha consumido durante la preparación del componente (A)] + [Moles totales de los grupos epoxi en los componentes (B) y (C)]

45 [0039]

En la composición de resina, pueden usarse otras resinas epoxídicas (E) en combinación dentro del alcance de no romper el equilibrio entre las propiedades físicas. Como las otras resinas epoxídicas, por ejemplo, puede mencionarse una resina epoxídica tipo novolaca.

5 Los ejemplos de la otra resina epoxídica incluyen una resina epoxídica que tiene una amina tal como triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol o triglicidilaminocresol como precursor, diversos isómeros de los mismos y una resina epoxídica tipo novolaca; una resina epoxídica que tiene un doble enlace carbono-carbono como precursor, tal como una resina epoxídica alicíclica y una resina epoxídica que tiene una estructura principal poligonal tal como naftaleno, pero no se limitan a las mismas. Además, también incluyen una resina epoxídica en la que una parte del grupo epoxi se ha modificado con una resina termoplástica, un elastómero, un isocianato o similar. Además, también puede usarse favorablemente una resina epoxídica a la que se ha conferido retardancia a la llama modificándola con bromo o similar, pero los ejemplos no se limitan a la misma.

10 La cantidad del componente (E) que va a usarse es preferiblemente del 20% o menos de los componentes de resina totales, concretamente la suma de los componentes (A), (B) y (C).

[0040]

15 Además, en la composición de resina, puede usarse en combinación, cuando se desee, un denominado componente elastómero tal como un copolímero de butadieno-acrilonitrilo que tiene grupos carboxílicos en ambos extremos, o un componente de resina termoplástica tal como polietersulfona, polisulfona, poliéter éter cetona, polieterimida o poli(butirato de vinilo). La cantidad de estos componentes que van a usarse puede determinarse adecuadamente, dentro del alcance de no romper el equilibrio entre las propiedades físicas. Además, también pueden añadirse en la composición, cuando se desee, polvos de sílice, Aerosil, microbalones, compuestos inorgánicos tales como trióxido de antimonio.

[0041]

20 [Fibra de refuerzo y material compuesto intermedio]

25 Los ejemplos de la fibra de refuerzo que va a impregnarse con la composición de resina incluyen fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra aramida, fibra de boro y fibra de carburo de silicio, y éstas pueden usarse en forma de fibra molida, fibra cortada, fibra continua, diversos materiales textiles o similares. Entre éstas, se usa lo más apropiadamente fibra de carbono de alta resistencia, alta elongación que tiene una resistencia a la tracción de 450 MPa o más y una elongación a la tracción del 1,7% o más, que está en forma de fibra continua o diversos materiales textiles.

Un método para impregnar las fibras de refuerzo con la composición de resina no está particularmente limitado, aunque pueden usarse métodos convencionales.

30 Por medio del material compuesto intermedio obtenido impregnando fibras de refuerzo con la composición de resina descrita anteriormente, puede proporcionarse un material compuesto que satisface todas de la resistencia al calor, la resistencia al impacto y las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad, lo que apenas se ha logrado en la técnica anterior.

[EJEMPLOS]

[0042]

35 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

Los componentes respectivos que van a usarse en cada ejemplo son tal como sigue:

Componentes (a1) y (B)

- Epikote 807 (Ep807): Fabricado por Japan Epoxy Resins Co., Ltd., resina epoxídica de tipo bisfenol F, peso molecular promedio: aproximadamente 312

40 - Epikote 828 (Ep828): Fabricado por Japan Epoxy Resins Co., Ltd., resina epoxídica de tipo bisfenol A, peso molecular promedio: aproximadamente 340

- HP-7200: Fabricado por Dainippon Ink & Chemicals Co., Ltd., resina epoxídica de tipo dicitlopentadieno

Componente (a2)

- Epikote 630 (Ep630): Fabricado por Japan Epoxy Resins Co., Ltd., peso molecular promedio: 318

45 Componente (a3)

- 4,4'-(p-Fenilendiisopropiliden)bis(2,6-xilenol) (peso molecular 402)

Componente (a4)

- TPAE32: Fuji Kasei Co., Ltd., polieteresteramida de ácidos grasos poliméricos

Componente (C)

- Epikote 604 (Ep604): Fabricado por Japan Epoxy Resins Co., Ltd., TGDDM, peso molecular promedio: 302

Componente (D)

5 - DDS: Fabricado por Wakayama Seika SeikaCure-S 4,4'-diaminodifenilsulfona

Otros componentes

- Aerosil: Fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd., A380

- PES: Fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., PES5003P

Catalizador

10 - TPP: Fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd., trifenilfosfina, pureza: 99% o más

[0043]

[EJEMPLO 1]

15 Se mezclaron 580 g de Ep807 como componente (a1) y 60 g de TPAE32 como componente (a4), y se calentó la mezcla a 180°C durante 4 horas para disolver el componente (a4) en el componente (a1). Después de eso, se añadieron a la misma 60 g de Ep630 como componente (a2), 350 g de 4,4'-(p-fenilendiisopropiliden)bis(2,6-xilenol) como componente (a3) y 10 g de trifenilfosfina (TPP, fabricada por Kishida Chemical Industry Co., Ltd.) como catalizador. Se calentó la mezcla a 100°C durante 2 horas para preparar un componente (A). En este momento, la cantidad de grupos hidroxilo fenólicos sin reaccionar de 4,4'-(p-fenilendiisopropiliden)bis(2,6-xilenol) era del 1% o menos.

20 Además, en cuanto al grado de reacción del grupo hidroxilo fenólico, se usaron la intensidad de picos del compuesto de fenol que no reaccionó, intensidad de picos que se detectó mediante medición por GPC de los reactivos preliminares (a continuación en el presente documento, denominados compuestos de fenol sin reaccionar), y una curva de calibración producida preliminarmente representada gráficamente para la intensidad de picos y la cantidad del compuesto de fenol, para determinar la cantidad de compuesto de fenol sin reaccionar. Se calculó el grado de reacción usando la siguiente ecuación.

25 $\text{Grado de no reacción (\%)} = (\text{Cantidad de compuestos de fenol sin reaccionar} / \text{Cantidad de compuesto de fenol usada para la reacción}) \times 100.$

Las condiciones de medición para GPC son las siguientes:

Instrumento de medición: HLC-8220GPC fabricado por Tosoh Corporation

Columna: TSK-gel G4000HXL y TSK-gel G2000HXL

30 Eluyente: THF (tetrahidrofurano)

Velocidad de flujo: 1,0 m/min.

Dispositivo de detección: RI

35 A continuación, a 1000 g del componente obtenido (A), se le introdujeron secuencialmente 600 g de Ep807 como componente (B), 500 g de Ep604 como componente (C) y 800 g de DDS como componente (D), y se mezclaron suficientemente usando una amasadora de sobremesa a 60°C hasta que se distribuyeron uniformemente, preparando de ese modo una composición de resina. La razón de combinación de cada uno de los componentes se resume en la tabla 1. Además, se combinó el componente (D) de manera que el equivalente teórico en relación con el grupo epoxi era del 120%.

[0044]

40 Tras desespumarse la composición de resina obtenida, se intercaló esta composición entre láminas de vidrio, y se curó a 180°C durante 2 horas, obteniéndose de ese modo una lámina de resina. Para la resina obtenida, se midieron las propiedades físicas (resistencia, módulo elástico y elongación) usando una prueba de flexión en tres puntos según la norma JIS K6911. Además, se midió la temperatura de transición vítrea (Tg) usando un método TMA. Los resultados se muestran en la tabla 2.

45 [0045]

- La composición de resina obtenida se aplicó uniformemente sobre un papel desprendible de modo que hubiese una cantidad de 78 g/m^2 , y entonces se alinearon unidireccionalmente fibras de carbono (fabricadas por Mitsubishi Rayon Ltd., Pyrofil MR50A) contra la superficie aplicada, se calentaron y se prensaron para que se impregnaran con la composición de resina, preparando de ese modo un material preimpregnado unidireccional (material compuesto intermedio) que tenía un gramaje de fibras de 145 g/m^2 y un contenido en resina del 35% en masa.
- Este material preimpregnado se laminó casi isotrópicamente hasta $[0^\circ]_{10}$ y $[+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]_{4S}$ y se curó el laminado a 180°C durante 2 horas usando un autoclave para obtener un material compuesto.
- Para el material compuesto obtenido, se midieron la resistencia a la compresión a 0° , la resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS) a 120°C , la resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS) a 70°C tras absorción de humedad hasta la saturación y la compresión tras el impacto (CAI).
- De manera similar, se aplicó uniformemente la composición de resina sobre un papel desprendible en una cantidad de 70 g/m^2 , y entonces se dispusieron fibras de carbono alineadas unidireccionalmente (fabricadas por Mitsubishi Rayon Ltd., Pyrofil MR50A) entre dos películas de resina de este tipo. Se calentó el sistema y se presionó para impregnar las fibras con la composición de resina, preparando de ese modo un material preimpregnado unidireccional que tenía un gramaje de fibras de refuerzo de 260 g/m^2 y un contenido en resina del 35% en masa. Se laminó este material preimpregnado hasta $[0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/0^\circ/90^\circ]_{2S}$, y se curó en la misma condición descrita anteriormente. Se midió la resistencia a la tracción en orificio abierto (OHT) del material compuesto resultante. Los resultados se muestran en la tabla 2.
- [0046]
- Se midieron las propiedades de los materiales compuestos mediante los siguientes métodos, y los resultados de las mediciones se normalizaron para un contenido en volumen de fibra del 60%.
- (1) Resistencia a la compresión a 0°
- Se determinó la resistencia a la compresión mediante una prueba de compresión en la dirección de 0° según la norma ASTM D-695. Se determinó la resistencia a la compresión a 0° tras la absorción de humedad dejando que el material compuesto formado absorbiera humedad hasta la saturación, y midiéndola a 70°C .
- (2) Resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS) a 120°C
- Se midió la resistencia a la cizalladura entre capas según la norma JIS K7078 bajo una atmósfera de medición que se mantuvo a $120^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ mediante un horno.
- (3) Resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS) a 70°C tras absorber humedad hasta la saturación a 70°C
- Se midió la resistencia a la cizalladura entre capas en una condición de 70°C según la norma JISK7078 dejando que el material compuesto absorbiera humedad hasta la saturación a 70°C , y disminuyendo la temperatura hasta la temperatura ambiente.
- (4) Compresión tras el impacto (CAI)
- Se determinó la compresión tras el impacto según la norma NASA RP 1092 fijando un material compuesto que tenía una dimensión de panel de $10,16 \text{ cm} \times 10,16 \text{ cm}$ ($4'' \times 4''$) sobre una tabla con un orificio de $7,62 \text{ cm} \times 12,7 \text{ cm}$ ($3'' \times 5''$), dejando caer un peso de $4,9 \text{ kg}$ con una punta de $1,27 \text{ cm}$ ($1/2$ pulgada) de radio sobre el centro del panel para producir un impacto de $680,4 \text{ kg}$ por $2,54 \text{ cm}$ (1.500 lbs. por pulgada) del grosor del panel, y entonces sometiendo el panel a una prueba de compresión.
- (5) Resistencia a la tracción en orificio abierto (OHT)
- Se cortó una muestra hasta un tamaño de 32 mm de anchura y 290 mm de longitud, y entonces se perforó un orificio de $6,35 \text{ mm}$ de diámetro en el centro. Se determinó la resistencia a la tracción en la dirección de 0° según la norma ASTM D3039, insertando la muestra a una distancia entre las marcas de 180 mm a 23°C .
- [0047]
- [EJEMPLOS 2 a 22]
- Se obtuvo una composición de resina de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambiaron las razones de combinación de los componentes tal como se muestra en la tabla 1. Además, usando la composición de resina obtenida, se prepararon una lámina de resina y un material compuesto de la misma manera que en el ejemplo 1. Se realizaron las mismas mediciones que en el ejemplo 1 con la lámina de resina y el material compuesto. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Además, en cada ejemplo, la cantidad de los grupos hidroxilo fenólicos sin reaccionar de 4,4'-(p-fenilendiisopropiliden)bis(2,6-xilenol) en el componente (A) era del 1% o menos. Además, se combinó el componente (D) de manera que el equivalente teórico en relación con el grupo epoxi era del 120%.

[0048]

5 [EJEMPLOS 23 y 24]

Se prepararon una lámina de resina y un material compuesto de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambiaron las razones de combinación tal como se muestra en la tabla 1, y se usaron fibras de carbono (fabricadas por Mitsubishi Rayon Ltd., Pyrofil MR60H). Se realizaron las mismas mediciones que en el ejemplo 1 con la lámina de resina y el material compuesto.

10 [0049]

[EJEMPLO 25]

15 Se aplicó uniformemente la composición de resina preparada en el ejemplo 1 sobre un papel desprendible recubierto en la cantidad de 60 g/m², para preparar una película de resina. Entonces, se dispusieron fibras de carbono alineadas unidireccionalmente (fabricadas por Mitsubishi Rayon Ltd., Pyrofil MR50A) entre dos películas de resina de este tipo, y se calentó el sistema y se presionó para impregnar las fibras de carbono con la película de resina en ambos lados, preparando de ese modo un material preimpregnado unidireccional (material compuesto intermedio) que tenía un gramaje de fibras de 260 g/m² y un contenido en resina del 31,6% en masa. Se aplicó uniformemente la composición de resina preparada en el ejemplo 1 sobre un papel desprendible en una cantidad de 20 g/m², para preparar una película de resina, y se adhirió esta película de resina sobre la superficie del material preimpregnado, para preparar un material preimpregnado unidireccional (material compuesto intermedio) que tenía un gramaje de fibras de 260 g/m² y un contenido en resina del 35% en masa. Se preparó un material compuesto con fibras de refuerzo de la misma manera que en el ejemplo 1, y se midieron diversas propiedades físicas. Los resultados se muestran en la tabla 2.

[0050]

[EJEMPLO 26]

25 Se aplicó uniformemente la composición de resina preparada en el ejemplo 13 sobre un papel desprendible en la cantidad de 60 g/m², para preparar una película de resina. Entonces, de la misma manera que en el ejemplo 25, se preparó un material preimpregnado unidireccional (material compuesto intermedio) que tenía un gramaje de fibras de 260 g/m² y un contenido en resina del 31,6% en masa. Se disolvió un 4% en peso de una polietersulfona (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., PES5003P) en la composición de resina del ejemplo 9, a la que no se le había añadido poliamida. Entonces, se aplicó uniformemente una composición de resina mezclada con un 1% en peso de Aerosil sobre la superficie de un papel desprendible en una cantidad de 20 g/m², para preparar una película de resina. Entonces, se adhirió la película de resina sobre la superficie del material preimpregnado para preparar un material preimpregnado unidireccional (material compuesto intermedio) que tenía un gramaje de fibras de 260 g/m² y un contenido en resina del 35% en masa. Se lograron diversas propiedades físicas, como en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 2.

[0051]

[EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 Y 3]

40 Se obtuvo una composición de resina preparando el componente (A) de la misma manera que en el ejemplo 1 (A), excepto porque se cambiaron las razones de combinación de los componentes tal como se muestra en la tabla 3. Además, usando la composición de resina obtenida, se prepararon una lámina de resina y un material compuesto de la misma manera que en el ejemplo 1. Se realizaron las mismas mediciones que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 4.

[0052]

[EJEMPLO COMPARATIVO 2]

45 Se mezclaron 320 g de Ep807 y 60 g de Ep828 como componente (a1), y 100 g de TPAE32 como componente (a4), y se calentó la mezcla a 180°C durante 4 horas para disolver el componente (a4) en el componente (a1). Después de eso, se mezclaron 250 g de Ep630 como componente (a2) y 350 g de 4,4'-(p-fenilendiisopropiliden)bis(2,6-xilenol) como componente (a3) sin calentamiento para obtener un componente (A). Puesto que la mezcla no se calentó, la cantidad de los grupos hidroxilo fenólicos sin reaccionar de 4,4'-(p-fenilendiisopropiliden)bis(2,6-xilenol) era del 80%.

50 A continuación, se preparó una composición de resina de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el componente (A) obtenido. Además, usando la composición de resina obtenida, se prepararon una lámina de resina y un material compuesto, de la misma manera que en el ejemplo 1.

[0053]

[Tabla 1]

	Componente A								Otros componentes	
	a) Ep807, partes en peso	a) Ep828, partes en peso	a) HP720 partes en peso	b) Ep630, partes en peso	Compo- nente fenol en partes en peso	TPP, partes en peso	TPAE32, partes en peso	Conte- nido en poli- amida (%)	Aero- sil	PES
EJEMP LO 1	58	0	0	6	35	1	6	6,0%	0	0
EJEMP LO 2	52	6	0	6	35	1	10	9,3%	0	0
EJEMP LO 3	52	0	0	13	35	1	10	8,7%	0	0
EJEMP LO 4	45	0	0	16	35	1	10	9,0%	0	0
EJEMP LO 5	52	0	0	13	35	1	13	11,3%	0	0°
EJEMP LO 6	58	0	0	6	35	1	16	13,8%	0	0
EJEMP LO 7	52	0	0	13	35	1	16	13,8%	0	0
EJEMP LO 8	48	0	0	16	35	1	16	13,8%	0	0
EJEMP LO 9	39	0	0	26	35	1	16	13,8%	0	0

EJEMP LO 10	58	0	0	0	6	35	1	23	18,3%	55	30	25	40	0	0
EJEMP LO 11	52	0	0	0	13	35	1	23	18,3%	55	30	25	40	0	0
EJEMP LO 12	45	0	0	0	19	35	1	23	18,3%	55	30	25	40	0	0
EJEMP LO 13	58	0	0	0	6	35	1	6	6,0%	50	30	25	40	2	0
EJEMP LO 14	52	6	0	0	6	35	1	10	9,3%	50	30	25	40	2	0
EJEMP LO 15	58	0	0	0	6	35	1	6	6,0%	48	25	30	42	1	0
EJEMP LO 16	58	0	0	0	6	35	1	6	6,0%	48	25	30	42	2	0
EJEMP LO 17	58	0	0	0	6	35	1	10	8,7%	49	20	35	42	2	0
EJEMP LO 18	61	0	0	0	4	35	1	6	6,0%	48	20	35	42	1	0
EJEMP LO 19	61	0	0	0	4	35	1	6	6,0%	48	20	35	42	2	0
EJEMP LO 20	61	0	0	0	4	35	1	6	6,0%	49	25	30	42	1	0
EJEMP LO 21	58	0	0	0	6	35	1	6	6,0%	48	20	35	42	1	0
EJEMP LO 22	43	0	15	0	6	35	1	6	7,0%	48	30	25	42	0	0
EJEMP	58	0	0	0	6	35	1	6	6,0%	48	30	25	42	2	0

LO 23																			
EJEMP LO 24	52	0	0	13	35	1	10	8,7%	49	30	25	42	3	0					
EJEMP LO 26	17	0	0	3	11	0,3	2	5,2%	49	30	25	42	2	0,8					

[0054]

[Tabla 2]

	Propiedad de flexión en tres puntos de la resina			Resistencia al calor	Propiedades mecánicas del material compuesto					
	Resistencia (MPa)	Elasticidad (GPa)	Elongación (%)		Resistencia a la compresión a 0°			ILSS		CAI
					23°C (MPa)	Absorción de humedad/70°C (MPa)	Absorción de humedad 70 (MPa)	120°C (MPa)		
EJEMPLO 1	163	3,32	12% o más	G·Tg (°C)	1450	1206	53	62	(MPa)	
EJEMPLO 2	154	3,18	12% o más	166	1553	1235	54	58	203	
EJEMPLO 3	158	3,16	12% o más	168	1560	1228	55	61	220	
EJEMPLO 4	157	3,21	12% o más	172	1540	No medida	55	67	213	
EJEMPLO 5	158	3,25	12% o más	175	1603	No medida	53	65	204	
				172					214	

EJEMPLO 6	142	3,01	12% o más	169	1553	No medida	52	55	213
EJEMPLO 7	146	3,04	12% o más	173	1552	No medida	57	68	204
EJEMPLO 8	151	3,10	12% o más	172	1676	No medida	52	62	211
EJEMPLO 9	154	3,19	12% o más	182	1701	No medida	58	63	203
EJEMPLO 10	131	2,99	8,3	169	1450	No medida	51	53	224
EJEMPLO 11	133	3,04	8,1	175	1458	No medida	53	54	212
EJEMPLO 12	135	3,07	8,0	178	1543	No medida	54	53	206
EJEMPLO 13	165	3,35	12% o más	167	1510	1202	53	62	203
EJEMPLO 14	159	3,21	12% o más	169	1567	1220	55	61	205
EJEMPLO 15	164	3,40	7,6	176	1593	1216	62	77	199
EJEMPLO 16	164	3,40	7,6	176	1624	1347	63	79	204
EJEMPLO 17	162	3,46	7,9	182	1646	No medida	62	79	193
EJEMPLO 18	162	3,45	8,3	182	1696	1221	64	80	204
EJEMPLO	165	3,46	8,3	185	1684	1199	65	81	195

19																			
EJEMPLO 20	160	3,36	9,2	175	1588	No medida	66	77	219										
EJEMPLO 21	167	3,46	7,8	180	1635	1344	64	80	191										
EJEMPLO 22	165	3,43	11,2	171	1574	1301	57	63	192										
EJEMPLO 23	165	3,47	12% o más	167	1588	1179	53	56	197										
EJEMPLO 24	164	3,45	12% o más	164	1468	1166	50	67	198										
EJEMPLO 25	162	3,40	12% o más	165	1626	1289	60	62	221										
EJEMPLO 26	162	3,40	12% o más	167	1610	1204	61	60	217										

[0055]

[Tabla 3]

Componente A									
	a) Ep807, partes en peso	a) Ep828, partes en peso	a) HP7200 , partes en peso	b) Ep630, partes en peso	Compo- nente fenol, partes en peso	TPP, partes en peso	TPAE32 , partes en peso	Conte- nido en poli- amida (%)	
Ej. comp. 1	32	6	0	25	35	1	0	0,0%	
	Compo- nente A, partes en peso	Compo- nente B Ep807, partes en peso	Compo- nente C Ep604, partes en peso	Compo- nente D DDS, partes en peso	Otro compo- nente Aerosil				
	50	30	25	40	0				

Ej. comp. 2	32	6	0	25	35	0	10	9,4%	50	30	25	40	0
Ej. comp. 3	58	0	0	6	35	1	48	32,4%	50	30	25	40	0

[0056]

[Tabla 4]

	Propiedad de flexión en tres puntos de la resina			Resistencia al calor G'-Tg (°C)	Propiedades mecánicas del material compuesto				
	Resistencia (MPa)	Elasticidad (GPa)	Elongación (%)		Resistencia a la compresión a 0º		ILSS		CAI
					23°C (MPa)	Absorción de humedad/70°C (MPa)	Absorción de humedad 70 (MPa)	120°C (MPa)	
Ej. comp. 1	171	3,44	12 % o más	180	1563	1325	64	62	181
Ej. comp. 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ej. comp. 3	138	2,60	12 % o más	147	1270	No realizado	39	40	222

[0057]

5 En cada uno de los ejemplos, la composición de resina tenía buenas propiedades de flexión en tres puntos y buena resistencia al calor, y las características (tales como resistencia a la compresión a 0°, propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad (ILSS) y resistencia al impacto (compresión tras el impacto (CAI)) del material compuesto superaban los niveles objetivo correspondientes. Como resultado, era posible satisfacer simultáneamente todas estas características, lo que apenas se había logrado en la técnica anterior. En este caso, los niveles objetivo eran los siguientes.

Resistencia al calor (Tg): 150°C

Resistencia a la compresión a 0°: 1350 MPa

10 Resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS) a 120°C: 50 MPa

Resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS) a 70°C tras absorber humedad hasta la saturación a 70°C: 50 MPa

Compresión tras el impacto (CAI): 190 MPa

Resistencia a la tracción en orificio abierto (OHT): 660 MPa

[0058]

15 Por otro lado, en el caso en el que la composición de resina no contiene una resina de poliamida (a4) (ejemplo comparativo 1), la resistencia a la compresión a 0° y la ILSS eran excelentes, pero la resistencia al impacto era insuficiente. En el caso en el que la composición de resina contiene una cantidad excesiva de la resina de poliamida (a4) (ejemplo comparativo 3), la resistencia al impacto era excelente, pero la resistencia al calor disminuyó, y al mismo tiempo, la resistencia a la cizalladura entre capas (ILSS) a 120°C, que es un índice de las propiedades mecánicas del material compuesto a una alta temperatura, estaba muy por debajo del nivel objetivo. Como resultado, era imposible satisfacer simultáneamente todas estas características.

20 Además, durante la preparación del componente (A), en el caso en el que no se realizó calentamiento tras la adición del componente (a3) (ejemplo comparativo 2), la resina de poliamida (a4) precipitó sobre la superficie del material compuesto tras el curado, y la resina de matriz no era uniforme. Por consiguiente, era imposible realizar diversas mediciones sobre la misma.

25 [Aplicabilidad industrial]

[0059]

30 Según la presente invención, puede proporcionarse un material preimpregnado que puede proporcionar un material compuesto que satisface la alta resistencia al calor, resistencia al impacto y las propiedades mecánicas en condiciones de alta temperatura y alta humedad.

REIVINDICACIONES

1. Material preimpregnado que comprende una composición de resina y fibras de refuerzo,

estando impregnadas las fibras de refuerzo con la composición de resina, y comprendiendo la composición de resina:

5 un componente de resina epoxídica (A) preparado mezclando 100 partes en masa en total de una mezcla que comprende de 10 a 90 partes en masa de una resina epoxídica bifuncional (a1), de 0,5 a 40 partes en masa de una resina epoxídica trifuncional (a2), y de 10 a 50 partes en masa de un compuesto de fenol (a3) representado por la siguiente fórmula (I), con de 1 a 45 partes en masa de una resina de poliamida (a4) representada por la siguiente fórmula (II), componente en el que el 80% o más de los grupos hidroxilo fenólicos contenidos en el compuesto de fenol (a3) han reaccionado;

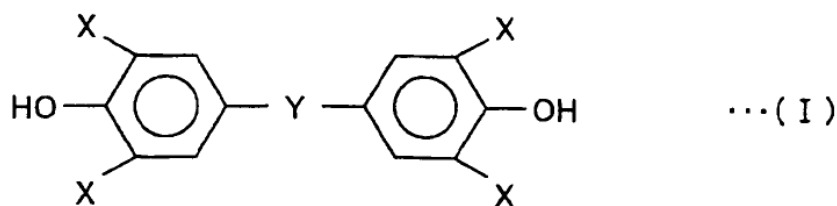
10 una resina epoxídica bifuncional (B);

una resina epoxídica tetrafuncional (C); y

un compuesto de amina aromática (D), y

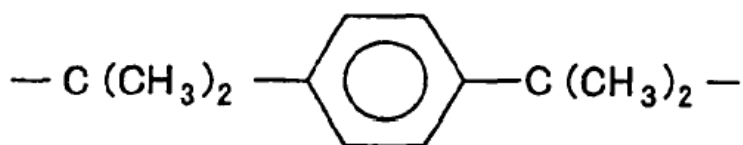
15 en la que la resina epoxídica bifuncional (B) está contenida en el intervalo de 10 a 50 partes en masa, y la resina epoxídica tetrafuncional (C) está contenida en el intervalo de 15 a 70 partes en masa, basándose en de 20 a 70 partes en masa del componente de resina epoxídica (A), y el compuesto de amina aromática (D) está contenido en el intervalo tal que el equivalente teórico del mismo en relación con el grupo epoxi está en el intervalo del 90 al 175%:

[Fórmula 1]

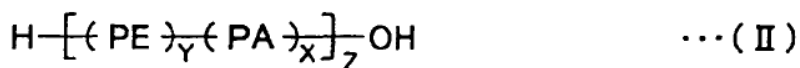


20 en la que X representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 6 o menos átomos de carbono y Br, e Y representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un enlace directo, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, un grupo representado por:

[Fórmula 2]



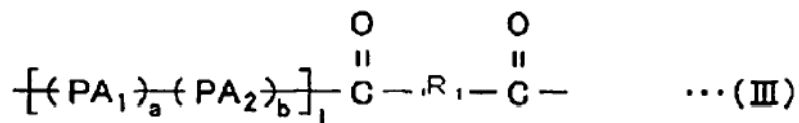
[Fórmula 3]



25

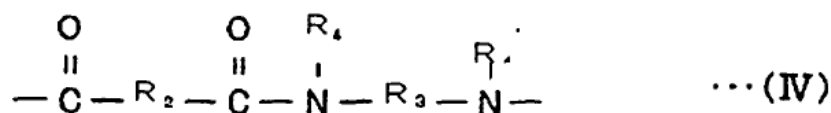
en la que X representa un número entero desde 1 hasta 10; Y representa un número entero desde 1 hasta 10 y Z representa un número entero desde 1 hasta 20; PA se representa por la siguiente fórmula (III):

[Fórmula 4]

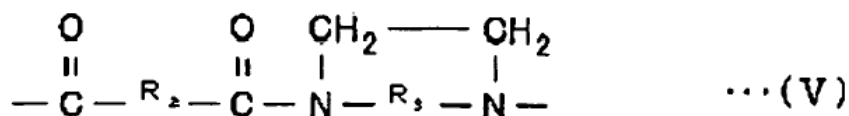


5 en la que a representa un número entero desde 0 hasta 2, b representa un número entero desde 0 hasta 2 y l representa un número entero desde 1 hasta 10, siempre que a y b no sean 0 al mismo tiempo; R₁ es -(CH₂)_α- (en el que α es un número entero desde 2 hasta 40); PA₁ y PA₂ se representan cada uno independientemente por la siguiente fórmula (IV) y/o fórmula (V); y PE se representa por la siguiente fórmula (VI):

[Fórmula 5]



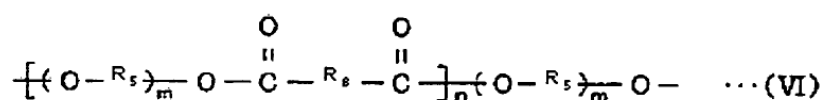
[Fórmula 6]



10

en la que en las fórmulas (IV) y (V), R₂ es -(CH₂)_β- (en el que β es un número entero desde 2 hasta 40), R₃ es -(CH₂)_d- (en el que d es un número entero desde 1 hasta 6), R₄ y R₄' son cada uno independientemente H o CH₃,

[Fórmula 7]



15 en la que m y n son un número entero desde 3 hasta 20 y un número entero desde 1 hasta 10, respectivamente, R₅ es -(CH₂)_e- (en el que e es un número entero desde 2 hasta 8), y R₆ es -(CH₂)_γ- (en el que γ es un número entero desde 2 hasta 40).

20 2. Material preimpregnado según la reivindicación 1, en el que el componente de resina epoxídica (A) se prepara mezclando preliminarmente y calentando la resina epoxídica bifuncional (a1) y/o la resina epoxídica trifuncional (a2), y la resina de poliamida (a4), y luego mezclando y calentando la mezcla resultante y al menos el compuesto de fenol (a3).