(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 378 466**

(51) Int. CI.:

C08G 59/68 (2006.01)
C08G 65/10 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01)
C08G 59/72 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06797520 .1**
(96) Fecha de presentación: **06.09.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1947130**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

(54) Título: **Composición de resina curable por radiación y preimpregnado**

(30) Prioridad:
22.09.2005 JP 2005274850

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2012

(73) Titular/es:
TOHO TENAX CO., LTD.
3-2-1 KASUMIGASEKI,
CHIYODA-KU TOKYO, JP

(72) Inventor/es:
YOKOE, Yasuyuki

(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).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina curable por radiación y preimpregnado

La presente invención se refiere a una composición de resina curable por radiación y a un preimpregnado que comprende esta composición de resina y un refuerzo fibroso.

En los últimos años, los materiales fibrosos como la fibra de carbono, la fibra de vidrio y la fibra aramídica se han usado para la producción de compuestos con diversos tipos de resinas como matriz y los materiales compuestos reforzados con fibras así obtenidos se han usado ampliamente en diversos tipos de campos y aplicaciones. En particular, recientemente se han usado como excelentes miembros o componentes estructurales en el campo aeroespacial, en el que se requieren altos niveles de propiedades mecánicas, resistencia al calor, etc. En cuanto a un procedimiento para la producción de un material o miembro compuesto para tales aplicaciones, generalmente se lleva a cabo un procedimiento en el que un preimpregnado que comprende una resina termoendurecible y un material reforzado con fibras se dispone en capas múltiples y se cura con calor y presión por moldeo en autoclave. Sin embargo, este procedimiento presenta el problema de que generalmente el moldeo tiene un alto coste y requiere un gran consumo de energía.

Por lo tanto, se ha llevado a cabo el desarrollo de técnicas de producción que puedan reemplazar al procedimiento del autoclave y una de ellas es un procedimiento en el que el curado se realiza mediante una reacción de reticulación que implica la irradiación de una resina que contiene un iniciador de fotopolimerización con una radiación tal como un haz de electrones. Se espera que este procedimiento tenga muchas ventajas, como el ahorro de energía o la reducción del tiempo de procesamiento. (Publicación de patente 1) JP-A-11-193322 (JP-A denota una publicación de solicitud de patente japonesa no examinada). (Publicación no correspondiente a patente 1) “Research into Leading Edge Aircraft Component/Material Technology” Informe de resultados n° 1.605, publicado por la Sociedad de Compañías Aeroespaciales Japonesas (marzo de 2002).

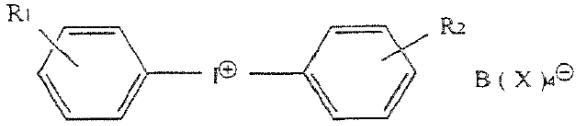
Sin embargo, en una combinación conocida convencionalmente de una resina y un iniciador, por ejemplo, una combinación de una resina epoxídica y un iniciador de fotorreacción catiónico, la reactividad entre ambos no siempre es suficiente y es difícil conseguir un grado suficiente de curado para una resina reticulante, a la vez que se explotan las ventajas como el ahorro de energía o la reducción del tiempo de curado. En el caso de un preimpregnado formado a partir de una combinación tal de una resina y un iniciador existe el problema de que la curabilidad por radiación se reduce debido a la disminución de la proporción de la resina.

El documento JP 2005 248118 A desvela una composición de resina epoxídica (y su uso en preimpregnados) que contiene una resina epoxídica con una estructura naftalénica y una sal aromática de yodonio, como tetraquis (pentafluorofenil)borato de difenilyodonio, como iniciador de polimerización (véase la reivindicación 1 y el párrafo [0059]). Según se desvela en el párrafo [0083] del documento JP 2005 248118 A, el endurecimiento puede realizarse por la energía de un haz de electrones.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de resina curable por radiación con una excelente reactividad y un preimpregnado que comprenda la composición de resina y un material reforzado con fibras, en que el preimpregnado se use en particular para el moldeo de un material o miembro compuesto que pueda usarse en el campo aeroespacial.

Si una composición de resina curable por radiación comprende una resina por sí sola, generalmente se cura por irradiación con radiación y da lugar a una resina reticulada o curada con propiedades mecánicas excelentes. Sin embargo, si se forma un preimpregnado a partir de esta con un material reforzado con fibras, la curabilidad por radiación se reduce debido a la disminución de la proporción de la resina y es difícil satisfacer completamente las propiedades requeridas para los materiales o componentes compuestos en el campo aeroespacial, en el que se requieren altos niveles de rendimiento o propiedades mecánicos. Los presentes inventores han encontrado que al combinar una resina que, entre las resinas epoxídicas y oxetánicas, tiene una estructura específica con un agente específico de ajuste de la viscosidad que no tiene un efecto adverso sobre la reactividad del curado por radiación, puede obtenerse un preimpregnado con una excelente curabilidad por radiación y un material o componente compuesto que emplee este puede satisfacer las propiedades requeridas.

Un objetivo de la presente invención se ha conseguido mediante una composición de resina curable por radiación que comprende un componente de resina que comprende una resina epoxídica y/o una resina oxetánica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica, un iniciador de polimerización representado por la fórmula (1) a continuación en una cantidad de 0,005 a 0,5 mol por kg del componente de resina y un agente de ajuste de la viscosidad, en que la composición de resina tiene una viscosidad a 50°C de al menos 50 Pa.s. Otro objetivo de la presente invención se ha conseguido mediante un preimpregnado que comprende un material reforzado con fibras impregnado con la composición de resina curable por radiación.



(1)

X: C_6F_5, $C_6H_4pOCF_3$, $C_6H_3(mCF_3)_2$

R_1, R_2: H o un grupo alquilo

Dado que la composición de resina curable por radiación de la presente invención tiene una alta reactividad, la dosis de exposición puede ser pequeña y la potencia consumida es baja. Además, dado que es posible un curado muy rápido, esto es ventajoso en cuanto al coste. Además, dado que la cantidad de iniciador puede ser muy pequeña, esto es ventajoso en cuanto al coste. Es más, un preimpregnado que comprende esta composición de resina y un material reforzado con fibras, como fibra de carbono o fibra aramídica, tiene una curabilidad por radiación muy elevada y un material o miembro compuesto moldeado a partir de este por irradiación con radiación tiene un grado de curado suficiente y excelentes propiedades mecánicas o térmicas. De acuerdo con la presente invención, puede obtenerse un material o miembro compuesto que muestre el mismo nivel de rendimiento que uno obtenido por un procedimiento de curado térmico.

La presente invención es una composición de resina curable por radiación que comprende un componente de resina que comprende una resina epoxídica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica y/o una resina oxetánica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica, un iniciador de polimerización representado por la fórmula (1) anterior en una cantidad de 0,005 a 0,5 mol y preferentemente de 0,01 a 0,1 mol por kg del componente de resina y un agente de ajuste de la viscosidad, en que la composición de resina tiene una viscosidad a 50°C de al menos 50 Pa.s y preferentemente de 50 a 400 Pa.s.

Algunos ejemplos de resinas epoxídicas con una estructura naftalénica incluyen 1,6-bis(2,3-epoxipropoxi)naftaleno (nombre del producto: HP-4032, fabricado por Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated) y policondensado de 1-cloro-2,3-epoxipropano, 2,7-naftalenodiol y formaldehído (nombre del producto: EXA-4700, fabricado por Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated) y algunos ejemplos de resinas epoxídicas con una estructura bifenílica incluyen YX4000, YX4000H, YL6121H, YL6640 e YL6677 (nombres de los productos, fabricados por Japan Epoxy Resin Co., Ltd.). Se prefiere 1,6-bis(2,3-epoxipropoxi)naftaleno. Algunos ejemplos de resinas oxetánicas con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica incluyen bis(1-etil-3-oxetanilmetoxi)naftaleno, 4,4'-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bifenilo (nombre del producto: 4,4'-BPOX, fabricado por Toagosei Co., Ltd.) y 4,4'-bis[(3-etil-3-oxetanil)metoximetil]bifenilo (nombre del producto: OXBP, fabricado por Toagosei Co., Ltd.). La resina oxetánica es un compuesto éter cíclico de cuatro miembros que tiene un carbono más que la resina epoxídica y de la misma manera que la resina epoxídica es una resina del tipo de fotocurado catiónico. La resina oxetánica puede producirse por un procedimiento conocido a partir de un alcohol oxetánico o un cloruro de oxetano y la resina oxetánica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica puede obtenerse por un procedimiento descrito, por ejemplo, en el documento JP-A-2002-322268.

En la presente invención, la resina epoxídica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica y la resina oxetánica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica pueden usarse por sí solas o como mezcla. Además, en la presente invención, estos componentes de resina se combinan con un agente específico de ajuste de la viscosidad que no tiene un efecto adverso sobre la reactividad del curado por radiación y la viscosidad a 50°C de la composición de resina así obtenida se ajusta al menos a 50 Pa.s y preferentemente a un valor de 50 a 400 Pa.s. La razón de mezcla entre el componente de resina y el agente de ajuste de la viscosidad no está particularmente limitada, siempre que la viscosidad a 50°C sea al menos de 50 Pa.s, pero normalmente se prefiere que el componente de resina sea al menos el 50% en peso.

El agente de ajuste de la viscosidad de la presente invención no está particularmente limitado siempre que no tenga un efecto adverso sobre la reactividad del curado por radiación y puede usarse un compuesto conocido. Algunos ejemplos específicos de estos incluyen dióxido de silicio, una resina fenóxica, una resina termoplástica y mezclas de estos.

Como resina termoplástica, se prefiere el uso de un tipo o dos o más tipos de compuestos seleccionados entre una resina de poliéter-étercetona (PEEK), una resina de poliéterimida (PEI), una resina de poliacrilato, una resina de polisulfona, una resina de nailon, una resina de poliéster, una resina de ABS, una resina acrílica, una resina de polietileno, una resina de poliestireno, una resina de polipropileno, una resina de cloruro de polivinilo, una resina de policarbonato, una resina de poliétersulfona, una resina de poliamidaimida, una resina de poliéterimida y una resina termoplástica de poliimida.

En la presente invención, el componente de resina que comprende la resina epoxídica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica y/o la resina oxetánica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica se usa mediante la adición y mezcla de un iniciador de polimerización representado por la fórmula (1) anterior. La cantidad usada de este es de 0,005 a 0,5 mol y preferentemente de 0,05 a 0,1 mol por kg del componente de resina. En la presente invención, siempre que se use este iniciador de polimerización, no es particularmente necesario el uso de otro agente de curado, promotor de curado, etc., pero pueden usarse en una cantidad apropiada si es necesario. Obvia decir que en caso necesario es posible usar un retardador de llama normal, un adyuvante de retardador de llama, un material de refuerzo en polvo, un agente colorante, etc.

En la fórmula (1) anterior, R_1 y R_2, independientemente, denotan hidrógeno o un grupo alquilo. Como grupo alquilo se prefiere un grupo alquilo inferior con uno a cinco carbonos, como un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo isopropilo. X denota un grupo pentafluorofenilo, un grupo paratrifluorometoxifenilo o un grupo di-*meta*-(trifluorometil)fenilo. En la presente invención se prefiere particularmente tetraquis(pentafluorofenil)borato de (tolilcumil)yodonio, para el que R_1 en la fórmula (1) es un grupo isopropilo, R_2 es un grupo metilo y X es un grupo C_6F_5.

Un preimpregnado, que es otra realización de la presente invención, se obtiene por impregnación de un refuerzo fibroso con una composición de resina curable por radiación que comprende un componente de resina que comprende la resina epoxídica y/o la resina oxetánica anteriormente mencionadas, un iniciador de polimerización representado por la fórmula (1) anterior en una cantidad de 0,005 a 0,5 mol por kg del componente de resina y un agente de ajuste de la viscosidad, en que la viscosidad de la composición de resina a 50°C es de al menos 50 Pa.s. Normalmente, el contenido del componente de resina en el preimpregnado es del 10 al 70% en peso y preferentemente del 20 al 50% en peso.

La forma del refuerzo fibroso no está particularmente limitada y se prefiere usar una forma en la que un material fibroso se dispone paralelamente en una dirección para dar una forma de lámina, una forma en la que estas láminas se disponen en capas de modo que sean, por ejemplo, perpendiculares entre sí, una forma en la que los materiales

fibrosos forman un tejido, no tejido, etc., una tela o una forma de hebra tricotada, etc. Los tipos de refuerzos fibrosos incluyen fibras inorgánicas, fibras orgánicas, fibras metálicas o mezclas de estas. Algunos ejemplos específicos de fibras inorgánicas incluyen la fibra de carbono, fibra de grafito, fibra de carburo de silicio, fibra de alúmina, fibra de carburo de tungsteno, fibra de boro y fibra de vidrio. Algunos ejemplos de fibras orgánicas incluyen la fibra aramídica, fibra de polietileno de alta densidad, fibra de poliamida y fibra de poliéster. Se prefieren la fibra de carbono y la fibra aramídica.

La "impregnación" en la presente invención significa un estado en el que un componente de resina se adhiere entre la superficie del refuerzo fibroso y el material fibroso y los dos se unen e integran. En cuanto a un procedimiento para la impregnación del refuerzo fibroso con la composición de resina, puede mencionarse un procedimiento de impregnación por fusión, un procedimiento de polvo, un procedimiento de impregnación en disolución, etc. Con el fin de permitir que las propiedades mecánicas se muestren enteramente se prefiere el procedimiento de impregnación por fusión.

Para mejorar la fuerza adhesiva entre el refuerzo fibroso y la resina, cuando hay un agente de apresto, un aceite, una cola, etc., para las fibras adheridos al refuerzo fibroso, es deseable eliminarlos previamente. En caso necesario, puede llevarse a cabo previamente un tratamiento para extender los filamentos del material fibroso o un tratamiento superficial por electrolisis o con un producto químico.

Al irradiar el preimpregnado obtenido en la presente invención con radiación para reticular o curar la resina, puede formarse un material o componente compuesto. En la presente invención, la radiación significa radiación ionizante como rayos UV, un haz de electrones, rayos gamma o rayos X. Dado que la composición de resina de la presente invención tiene una elevada reactividad, cuando se usa para la producción de un preimpregnado y después se irradia con una radiación semejante, se obtiene una resina reticulada con un alto grado de curado, incluso con una baja dosis de exposición. Entre los tipos de radiación se usan preferentemente los rayos UV y un haz de electrones. Tanto para la irradiación con rayos UV como con un haz de electrones, la dosis de exposición varía en función del espesor, la forma, etc. del objeto irradiado y en el caso de la irradiación con un haz de electrones, normalmente se irradia con una dosis de 5 a 150 kGy y preferentemente de 30 a 60 kGy. Es deseable que la temperatura de irradiación sea la temperatura normal y que la atmósfera de irradiación sea aire o un gas inerte.

La presente invención se explica específicamente a continuación con referencia a los ejemplos y los ejemplos comparativos. La viscosidad de una resina se evaluó a partir de una medida de la viscoelasticidad dinámica. La medida de la viscoelasticidad dinámica se llevó a cabo en las condiciones de una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 0,1 grados. El grado de curado de un material compuesto (CFRP) obtenido se calculó a partir de la cantidad de calor generada por una muestra durante el curado, la cual se obtuvo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La medida por DSC se llevó a cabo de acuerdo con la norma JIS K 7122, en las condiciones de una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/min y una velocidad de flujo en una atmósfera de nitrógeno de 50 ml/min.

La temperatura Tg de una resina y de un CFPR se evaluó a partir de un análisis termomecánico (TMA). La medida por TMA se llevó a cabo de acuerdo con la norma JIS K 7197 en las condiciones de unas dimensiones de muestra de 3 mm de lado, una carga de 1 gf, una velocidad de aumento de la temperatura de 3°C/min y una velocidad de flujo en una atmósfera de nitrógeno de 50 ml/min.

La resistencia al cizallamiento interlaminar (SBS) de un CFRP se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D2344 M-00, con una velocidad de la cruceta de la máquina de prueba de 1,0 mm/min. Las dimensiones de las probetas fueron 12,0 mm de ancho, 6,0 mm de espesor y 40,0 mm de largo. La resistencia al cizallamiento interlaminar (SBS) se calculó mediante la ecuación siguiente.

$$F = (P/(W \times D)) \times 0{,}75$$

Aquí, F es la resistencia (MPa), P es la carga de rotura (N), W es el ancho de la probeta (mm) y D es el espesor (mm) de la probeta.

Una prueba de tracción con un CFRP se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D3039, con una probeta con una lengüeta. Una prueba de compresión se llevó a cabo de acuerdo con la norma SACMA SRM 1R. Una prueba de cizallamiento se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D3518. Una prueba de compresión con un orificio abierto (OHC) se llevó a cabo de acuerdo con la norma SACMA SRM 3R (ASTM D6484).

Los componentes de las composiciones de resina de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se muestran en la tabla 1. Todas las partes y porcentajes de los componentes se indican en peso.

Ejemplo 1

Una cantidad de 0,01 mol/kg de tetraquis(pentafluorofenil)borato de (tolilcumil)yodonio (RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074, fabricado por Rhodia), como iniciador de polimerización, se añadió y se mezcló con una mezcla de 100 partes de una resina epoxídica de éter de glicidilo del tipo de estructura naftalénica (HP-4032, fabricada por Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated) y 14 partes de una resina fenóxica (PKHP-200, fabricada por Phenoxy Specialities), con lo que se obtuvo una composición de resina curable por radiación.

Ejemplos 2 a 4

Cinco partes (ejemplo 2), 10 partes (ejemplo 3) y 20 partes (ejemplo 4) de poliétersulfona (PES, fabricada por Sumika Chemtex Co., Ltd.), que es una resina termoplástica, y 0,01 mol/kg de tetraquis(pentafluorofenil)borato de (tolilcumil) yodonio como en el ejemplo 1, como iniciador de polimerización, se añadieron y se mezclaron con una mezcla de 100 partes de la resina epoxídica de éter de glicidilo del tipo de estructura naftalénica y 14 partes de la resina fenóxica como en el ejemplo 1, con lo que se obtuvieron composiciones de resina curables por radiación (véanse los componentes de la tabla 1).

Ejemplo comparativo 1

Una cantidad de 0,01 mol/kg del mismo iniciador de polimerización del ejemplo 1 se añadió y se mezcló con 100 partes de la misma resina epoxídica de éter de glicidilo del tipo de estructura naftalénica del ejemplo 1, con lo que se obtuvo una composición de resina curable por radiación.

Ejemplo comparativo 2

Una cantidad de 0,01 mol/kg del mismo iniciador de polimerización del ejemplo 1 se añadió y se mezcló con 70 partes de una resina epoxídica de éter de glicidilo del tipo bisfenol A de bajo peso molecular (Epikote 834, fabricada por Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 30 partes de una resina epoxídica de éter de glicidilo del tipo bisfenol A de alto peso molecular (AER6002, fabricada por Japan Epoxy Resin Co., Ltd.) y 15 partes de una resina termoplástica de poliéterimida (PEI-1000-1000, fabricada por GE Plastics Japan Ltd.), con lo que se obtuvo una composición de resina curable por radiación.

Para cada una de las composiciones de resina curables por radiación se evaluó la temperatura de transición vítrea, la viscosidad y la viabilidad de la producción de un preimpregnado y los resultados se indican en la tabla 2. En el caso del ejemplo comparativo 1, la viscosidad fue demasiado baja y por lo tanto fue difícil producir un preimpregnado con la resina. En la tabla 2, las composiciones de resina (ejemplos 1 a 4, ejemplo comparativo 1) que comprenden una resina con una estructura rígida como componente de resina, mostraron un alta Tg en comparación con otra composición de resina (ejemplo comparativo 2). Esto sugiere que la Tg depende de la rigidez y del grado de reticulación de las cadenas moleculares de una resina reticulada. Con el fin de obtener una composición de resina curable por radiación con una alta Tg, es deseable seleccionar una resina con una estructura química rígida o una resina que proporcione un alto grado de reticulación (una resina polifuncional o una resina con un peso equivalente epoxídico bajo).

Cada una de las composiciones de resina curables por radiación se colocó en un molde de goma de silicona de 10 cm de lado y 3 mm de espesor y se curó con dosis de exposición de 10 kGy y 30 kGy mediante un aparato de irradiación de haces de electrones fabricado por Nuclear Fuel Industries, Ltd. (tensión de aceleración 10 MeV, equipado con un convertidor de rayos X de radiación de frenado). El grado de curado de una resina curada fue como se muestra en la tabla 2. En la tabla 2 puede observarse que la curabilidad de una resina por haces de electrones depende de su viscosidad y cuanto menor es la viscosidad mayor es la curabilidad. Sin embargo, cuando la viscosidad es demasiado baja, como en el ejemplo comparativo 1, es difícil producir un preimpregnado con dicha resina y esto no es adecuado en la presente invención.

Una lámina de fibra de carbono (IM600-24K, fabricada por Toho Tenax Co., Ltd., denier por filamento 0,83 d, 2.400 filamentos paralelos) se impregnó con la composición de resina por un procedimiento de impregnación por fusión (peso por unidad de superficie 150 g/m^2) para dar un contenido de resina del 35%, con lo que se obtuvo un preimpregnado de la presente invención.

A partir de este se cortaron probetas de 20 cm de lado, 40 láminas de estas se estratificaron con todas las capas a 0° (en la misma dirección) y la resina se reticuló o curó por irradiación con un haz de electrones a una dosis de 60 a 150 kGy (J/kg) mediante el mismo aparato de irradiación de haces de electrones anterior. Siempre que la dosis absorbida por un preimpregnado sea la misma, incluso si el procedimiento de aceleración de los electrones (onda continua, onda de pulso) o la tensión de aceleración es diferente, las propiedades mecánicas son las mismas. Un material compuesto así obtenido pudo resistir enteramente el uso práctico. La curabilidad por haz de electrones del preimpregnado, así como la Tg y la resistencia al cizallamiento interlaminar del material compuesto obtenido se indican en la tabla 3.

En la tabla 3 puede observarse que las composiciones de resina (ejemplos 1 a 4, ejemplo comparativo 2) que pudieron usarse para la producción de un preimpregnado se curaron casi completamente con una dosis de exposición a un haz de electrones de 120 kGy. Además, en la tabla 3 también se muestran los datos de curado térmico (condiciones: 180°C x 2 horas) y puede observarse que apenas hubo diferencia entre la Tg del material compuesto (CFRP) curado por un haz de electrones y la de un CFRP curado térmicamente. Es más, en la tabla 3 puede observarse que apenas hubo diferencia entre la resistencia al cizallamiento interlaminar del CFRP curado por un haz de electrones y la de un CFRP curado térmicamente. Se supone que estos resultados para la Tg y la resistencia al cizallamiento interlaminar se deben a que la resina se cura casi completamente por irradiación con un haz de electrones. A menos que la resina se cure completamente, no muestra generalmente su rendimiento potencial intrínseco.

La tabla 4 muestra los resultados de la evaluación de diversas propiedades de CFRP obtenidos a partir de preimpregnados que emplean las composiciones de resina del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 2. El ejemplo 1 dio valores elevados para todas las propiedades excepto el cizallamiento. En particular, dio un valor muy elevado para la OHC, que es un índice de diseño para un material para aviones, con lo que se muestra que este material es prometedor para su aplicación en aviones.

En la tabla 5 se muestra el resultado de comparar la resistencia de una aleación de aluminio (7075-T73), que es el material estructural más comúnmente usado actualmente en los aviones, y un CFRP obtenido a partir de un preimpregnado que emplea la composición de resina del ejemplo 1. Como propiedades usadas como índices de diseño para un miembro estructural de un avión se compararon la resistencia a la compresión de la aleación de aluminio y la resistencia a la compresión del CFRP con un orificio abierto (debido a la presencia de un defecto (orificio), la resistencia a la compresión con un orificio abierto es inferior a la resistencia a la compresión). La resistencia específica (RTD) de la resistencia a la compresión del CFRP con un orificio abierto a 23°C en una atmósfera seca fue de 195, muy superior a la resistencia específica de 148 para la resistencia a la compresión de la aleación de aluminio, y la resistencia específica (HTW) de esta a 82°C en condiciones húmedas fue de 148, similar a la de la aleación de aluminio. Esto sugiere que el material del ejemplo 1 es muy prometedor para la reducción del peso de un avión. Aunque no se muestra específicamente como ejemplo, en el caso de una resina oxetánica con una estructura naftalénica, dado que su estructura química después de una reacción de curado es similar a la de una resina epoxídica, se esperan prácticamente los mismos resultados que en los ejemplos de la resina epoxídica.

(Tabla 1)

	Componente de resina			Agente de ajuste de la viscosidad		
				Resina fenóxica	Resina termoplástica	
	HP-4032	EP834	AER6002	PKHP-200	PES	PEI
Ejemplo 1	100	-	-	14	-	-
Ejemplo 2	100	-	-	14	5	-
Ejemplo 3	100	-	-	14	10	-
Ejemplo 4	100	-	-	14	20	-
Ejemplo comparativo 1	100	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	-	70	30	-	-	15

(Tabla 2)

	Tg (°C)	Viscosidad (Pa-s)	Viabilidad de la producción de preimpregnados	Propiedades de curado por haz de electrones de la resina	
				Grado de curado (%)	
	Medida por DSC	50°C		10 kGy	30 kGy
Ejemplo 1	175	72	Buena	100	100
Ejemplo 2	170	134	Buena	100	100
Ejemplo 3	160	205	Buena	-	98
Ejemplo 4	140	446	Buena	-	39
Ejemplo comparativo 1	212	1	Mala	100	100
Ejemplo comparativo 2	130	188	Buena	100	100

(Tabla 3)

	Propiedades de curado por haz de electrones del preimpregnado				Tg (°C)		Resistencia al cizallamiento interlaminar (MPa)	
	Grado de curado (%)				TMA		Curado térmico	Curado por haz de electrones
	60 kGy	90 kGy	120 kGy	150 kGy	Curado térmico	Curado por haz de electrones	180°C	120 kGy
Ejemplo 1	61	87	99	96	175	170	82	79
Ejemplo 2	96	96	97	97	170	170	81	74
Ejemplo 3			98		160	155	80	
Ejemplo 4			98		140	135	80	
Ejemplo comparativo 1	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	99	99	99	99	130	127	70	65

(Tabla 4)

	Procedimiento de curado	Tg	SBS	Tracción	Compresión	Cizallamiento	OHC
		°C	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
Ej. 1	Curado térmico	175	82				
	Curado por haz de electrones	170	77	2.860	1.320	72	292
Ej. 2	Curado térmico	130	70				
	Curado por haz de electrones	130	65	2.820	1.240	94	257

(Tabla 5)

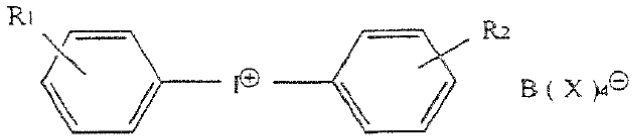
Muestra	Aleación de aluminio (7075-T73)	Curado por haz de electrones del material compuesto del ejemplo 1	
Evaluación Propiedad / condiciones	Resistencia a la compresión	Resistencia a la compresión con un orificio abierto	
	-	RTD (23°C, en seco)	HTW (82°C, en húmedo)
Resistencia	414 MPa	292 MPa	222 MPa
Densidad	2,8	1,5	
Resistencia específica	148	195	148

Aplicabilidad industrial

Un material o miembro compuesto moldeado por irradiación con radiación con el uso de un preimpregnado que comprende la composición de resina curable por radiación de la presente invención y un refuerzo fibroso como fibra de carbono o fibra aramídica muestra una curabilidad por radiación muy elevada, un grado de curado suficiente y excelentes propiedades mecánicas o térmicas. De acuerdo con la presente invención, puede obtenerse un material o miembro compuesto con un rendimiento de aproximadamente el 80% del rendimiento de un CFRP curado térmicamente, usado actualmente en los aviones, y con un nivel que permite sustituir a una aleación de aluminio. Por lo tanto, el material/miembro compuesto así obtenido se usa ampliamente, no solo en el campo aeroespacial, sino también en general en otros campos industriales.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina curable por un haz de electrones o por rayos X que comprende un componente de resina que comprende una resina epoxídica y/o una resina oxetánica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica, un iniciador de polimerización representado por la fórmula (1), a continuación, en una cantidad de 0,005 a 0,5 mol por kg del componente de resina y un agente de ajuste de la viscosidad que comprende una resina fenóxica y/o una resina de poliétersulfona, en que la composición de resina tiene una viscosidad a 50°C, cuando se determina en función de una medida de la viscoelasticidad dinámica en las condiciones de una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 0,1 grados, en el intervalo de 50 a 400 Pa.s.



(1)

X: C_6F_5, $C_6H_4pOCF_3$, $C_6H_3(mCF_3)_2$

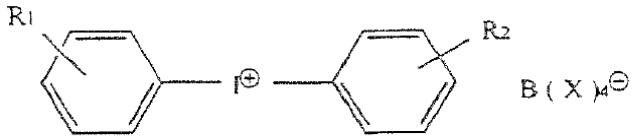
R_1, R_2: H o un grupo alquilo

2. La composición de resina curable por un haz de electrones o por rayos X de acuerdo con la reivindicación 1, en que la cantidad del iniciador de polimerización es de 0,01 a 0,1 mol por kg del componente de resina.

3. La composición de resina curable por un haz de electrones o por rayos X de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que el iniciador de polimerización es uno para el que ambos R_1 y R_2 en la fórmula (1) son grupos alquilo C_{1-5}.

4. La composición de resina curable por un haz de electrones o por rayos X de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que el iniciador de polimerización es tetraquis(pentafluorofenil)borato de (tolilcumil)yodonio, para el que R_1 en la fórmula (1) es un grupo isopropilo, R_2 es un grupo metilo y X es un grupo C_6F_5.

5. Un preimpregnado obtenido por impregnación de un refuerzo fibroso con una composición de resina curable por un haz de electrones o por rayos X que comprende un componente de resina que comprende una resina epoxídica y/o una resina oxetánica con una estructura naftalénica o una estructura bifenílica, un iniciador de polimerización representado por la fórmula (1), a continuación, en una cantidad de 0,005 a 0,5 mol por kg del componente de resina y un agente de ajuste de la viscosidad que comprende una resina fenóxica y/o una resina de poliétersulfona, en que la composición de resina tiene una viscosidad a 50°C, cuando se determina en función de una medida de la viscoelasticidad dinámica en las condiciones de una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 0,1 grados, en el intervalo de 50 a 400 Pa.s.



(1)

X: C_6F_5, $C_6H_4pOCF_3$, $C_6H_3(mCF_3)_2$

R_1, R_2: H o un grupo alquilo

6. El preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 7, en que en que la cantidad del iniciador de polimerización es de 0,01 a 0,1 mol por kg del componente de resina.

7. El preimpregnado de acuerdo con las reivindicaciones 7 ó 8, en que el iniciador de polimerización es uno para el que ambos R_1 y R_2 en la fórmula (1) son grupos alquilo C_{1-5}.

8. El preimpregnado de acuerdo con las reivindicaciones 7 ó 8, en que el iniciador de polimerización es tetraquis (pentafluorofenil)borato de (tolilcumil)yodonio, para el que R_1 en la fórmula (1) es un grupo isopropilo, R_2 es un grupo metilo y X es un grupo C_6F_5.