(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 579 615**

(51) Int. CI.:

C08G 59/30 (2006.01)
C08G 59/46 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2012 E 12781984 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2708567**

(54) Título: **Composición de resina epoxídica para un material compuesto con refuerzo de fibra**

(30) Prioridad:

09.05.2011 JP 2011104405

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.08.2016

(73) Titular/es:

THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD. (100.0%)
36-11 Shimbashi 5-chome Minato-ku
Tokyo 105-8685, JP

(72) Inventor/es:

IWATA, MITSUHIRO y
ITO, TOMOHIRO

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 epoxídica para un material compuesto con refuerzo de fibra

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que proporciona un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene una curabilidad y una capacidad ignífuga excelentes y que demuestra una excelente estabilidad durante el almacenamiento.

Técnica anterior

Los materiales compuestos reforzados con fibra que utilizan una resina termoendurecible tal como una resina epoxídica como resina matriz (en particular, materiales compuestos reforzados con fibra de carbono) se utilizan en una amplia gama de campos, tales como el campo de materiales estructurales para aeronáutica, automoción y similares, el refuerzo de estructuras de hormigón, y el campo de los deportes, por ejemplo, para palos de golf, raquetas de tenis y cañas de pescar, debido a la ligereza y excelentes propiedades dinámicas de los mismos. Los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono no solamente tienen excelentes propiedades dinámicas, sino que, además, las fibras de carbono son conductoras y los materiales compuestos que las contienen tienen excelentes propiedades de apantallamiento de ondas electromagnéticas. Así, los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono también se utilizan en equipos electrónicos/eléctricos, tales como ordenadores de sobremesa y cámaras de vídeo, y son útiles para reducir el espesor de las carcasas y el peso del equipo. Dichos materiales compuestos reforzados con fibra de carbono se obtienen frecuentemente mediante estratificación de un preimpregnado obtenido impregnando fibras de refuerzo con resina termoendurecible.

Los ejemplos de las características necesarias para el preimpregnado utilizado en dicha aplicación incluyen las excelentes propiedades físicas del producto moldeado, tales como, resistencia térmica y resistencia a los impactos, por supuesto, así como una excelente estabilidad durante el almacenamiento a temperatura ambiente y un curado adecuado en las condiciones de curado prescritas (temperatura de curado, tiempo de curado y similares).

De las diferentes aplicaciones de los materiales compuestos reforzados con fibra, existe una demanda de materiales estructurales para aeronáutica, automoción, o similares, o materiales de construcción o similares, en particular, tengan capacidad ignífuga, de modo que los materiales no se incendien y entren en combustión debido a un incendio. También existe demanda de capacidad ignífuga para materiales destinados a equipos electrónicos/eléctricos para prevenir accidentes que se producen cuando una carcasa, una pieza, o similar se incendia y entra en combustión debido al calor generado en el interior del dispositivo o la exposición al exterior a altas temperaturas.

Los agentes ignífugos de halógeno se han utilizado convencionalmente para proporcionar capacidad ignífuga a los materiales compuestos reforzados con fibra. Los ejemplos de agentes ignífugos de halógeno que se han utilizado son resinas epoxídicas halogenadas que tienen un halógeno tal como bromo en una resina epoxídica o composiciones de resina epoxídica con capacidad ignífuga que proporcionan capacidad ignífuga a una resina epoxídica halogenada mediante el uso de trióxido de antimonio (Sb_2O_3) como agente ignífugo. La adición de trióxido de antimonio a las resinas epoxídicas halogenadas proporciona un efecto notable de atrapamiento de radicales en fase gaseosa y un efecto de apantallamiento del aire, así como un importante efecto ignífugo.

Aunque estos agentes ignífugos de halógeno tienen una excelente capacidad ignífuga cuando se añaden en pequeñas cantidades, existe la posibilidad de generar gases tóxicos tales como hidrógeno halogenado y haluros orgánicos en el momento de la combustión, lo que puede tener un efecto adverso sobre el organismo humano o el medio ambiente natural. Además, el trióxido de antimonio utilizado junto con los agentes ignífugos de halógeno es peligroso, y debe manipularse cuidadosamente. Además, como el trióxido de antimonio tiene toxicidad en polvo, es preferible que la composición de resina no contenga trióxido de antimonio, independientemente de la consideración de los efectos sobre el organismo humano y el medio ambiente. Por lo tanto, se ha favorecido el uso de agentes ignífugos que no contienen halógenos ni trióxido de antimonio, y demuestran una buena capacidad ignífuga.

En los antecedentes anteriormente descritos se han estudiado ampliamente composiciones de resina epoxídica formadas mediante la combinación de compuestos de fósforo tales como fósforo rojo y ésteres de ácido fosfórico u óxidos metálicos tales como óxido de magnesio y óxido de aluminio como agentes ignífugos para usar en lugar de los agentes ignífugos de halógeno (véase, por ejemplo, el Documento de patente 1). El Documento de patente 1 describe una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de carbono que contiene una resina epoxídica, un agente de curado de amina, y un compuesto de fósforo con una concentración en átomo de fósforo dentro de un intervalo prescrito de forma que el material tiene una excelente capacidad ignífuga y propiedades dinámicas, no genera gases halogenados cuando entra en combustión, y se puede usar de forma adecuada como material compuesto de fibra.

Documento de la técnica anterior

Documento de patente 1: WO/2005/082982

Sumario de la invención

Problemas que va a resolver la invención

En la presente invención, cuando un compuesto de fósforo o un óxido metálico se añade a una resina termoendurecible tal como una resina epoxídica como agente ignífugo alternativo, es necesario que el compuesto de fósforo o el óxido metálico se añadan en una gran cantidad para conseguir suficiente capacidad ignífuga. Sin embargo, cuando el compuesto de fósforo o el óxido metálico se añaden en gran cantidad, aparece el problema de la reducción de las propiedades físicas del producto curado obtenido mediante el curado de la composición de resina epoxídica, tal como una disminución en la resistencia del producto curado.

Además, cuando la curabilidad aumenta a una temperatura baja de aproximadamente 120 °C, la reactividad suele aumentar, lo que conduce a una disminución de la estabilidad durante el almacenamiento. Por tanto, cuando una composición de resina epoxídica convencional para un material compuesto reforzado con fibra de carbono se utiliza como preimpregnado para una aeronave o similar, la composición de resina epoxídica debe ser curable y tener una excelente estabilidad durante el almacenamiento incluso a una temperatura de aproximadamente 120 °C.

Por tanto, con la tecnología convencional, ha sido difícil obtener un producto curado que tenga en cuenta los efectos sobre el organismo y el medio ambiente y demuestre excelentes propiedades físicas y buena capacidad ignífuga. La situación actual es, así, que no se ha descubierto una composición de resina epoxídica que sea curable a aproximadamente 120 °C, respetuosa con el medio ambiente, que demuestre una excelente estabilidad durante el almacenamiento, y proporcione un producto curado que tenga una buena capacidad ignífuga y excelentes propiedades físicas como composición de resina epoxídica con capacidad ignífuga.

La presente invención se ha creado a la luz de los problemas anteriormente descritos, y el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que sea curable a aproximadamente 120 °C, respetuosa con el medio ambiente, que demuestre una excelente estabilidad durante el almacenamiento, y proporcione un producto curado que tenga una buena capacidad ignífuga y excelentes propiedades físicas.

Medios para resolver el problema:

La presente invención se describe en los siguientes puntos (1) a (5).

(1) Una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que comprende:

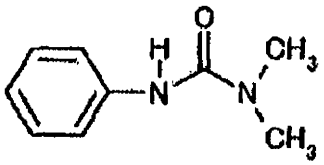
una resina epoxídica que contiene fósforo, que contiene el fósforo en una estructura principal de la misma;

una diciandiamida; y

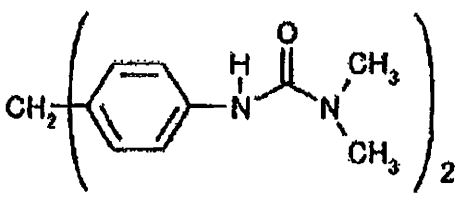
un acelerador del curado que contiene al menos uno seleccionado entre 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), fenil-dimetilurea representado por la siguiente fórmula (1), y metilen-difenil-bisdimetilurea, representado por la siguiente fórmula (2);

en donde el contenido de fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo es al menos 1,0% en peso y como máximo el 5,0% en peso en la composición de resina epoxídica.

Fórmula 1



...(1)



...(2)

(2) La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según (1) anteriormente descrita, en donde el contenido del agente de curado es al menos de 1 parte en peso y como máximo 15 partes

en peso con respecto a 100 partes en peso de una suma de los pesos de la resina epoxídica que contiene fósforo y otras resinas epoxídicas.

(3) La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según (1) o (2) anteriormente descrita, que comprende una resina fenoxídica.

(4) La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según (3) anteriormente descrita, en donde el contenido de la resina fenoxídica es al menos 5 partes en peso y como máximo 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de una suma de los pesos de la resina epoxídica que contiene fósforo y otras resinas epoxídicas.

(5) Un preimpregnado obtenido impregnando fibras de refuerzo con la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de (1) a (4) anteriormente descritos.

Efecto de la invención

Con la presente invención, es posible obtener un producto curado que se puede curar a 120 °C, es respetuoso con el medioambiente, demuestra una excelente estabilidad durante el almacenamiento, y tiene buena capacidad ignífuga y excelentes propiedades físicas.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra el estado de un ensayo de llama vertical.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

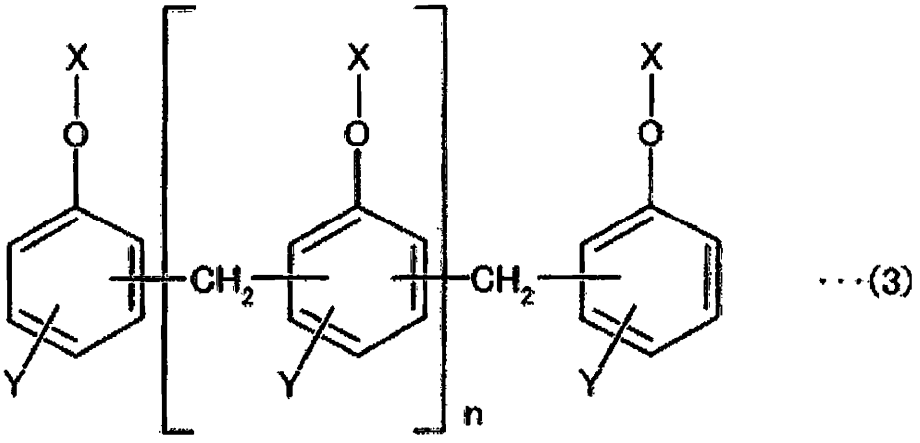
La presente invención se explica con mayor detalle a continuación. Sin embargo, la presente invención no está limitada por las realizaciones de la invención (denominadas en adelante "realizaciones") descritas a continuación. Además, los componentes descritos en las realizaciones incluyen componentes concebibles por el experto en la técnica y componentes que son esencialmente idénticos o, en otras palabras, equivalentes en su alcance. Además, los componentes descritos en las realizaciones se pueden combinar según se desee.

La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de esta realización (denominada en adelante "composición de la presente realización") es una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que comprende una resina epoxídica que contiene fósforo, que contiene fósforo en el esqueleto de la misma, una diciandiamida, y un acelerador del curado, en donde la composición se puede curar a 120 °C.

<Resina epoxídica que contiene fósforo>

La resina epoxídica que contiene fósforo consiste en un compuesto representado por la siguiente fórmula (3).

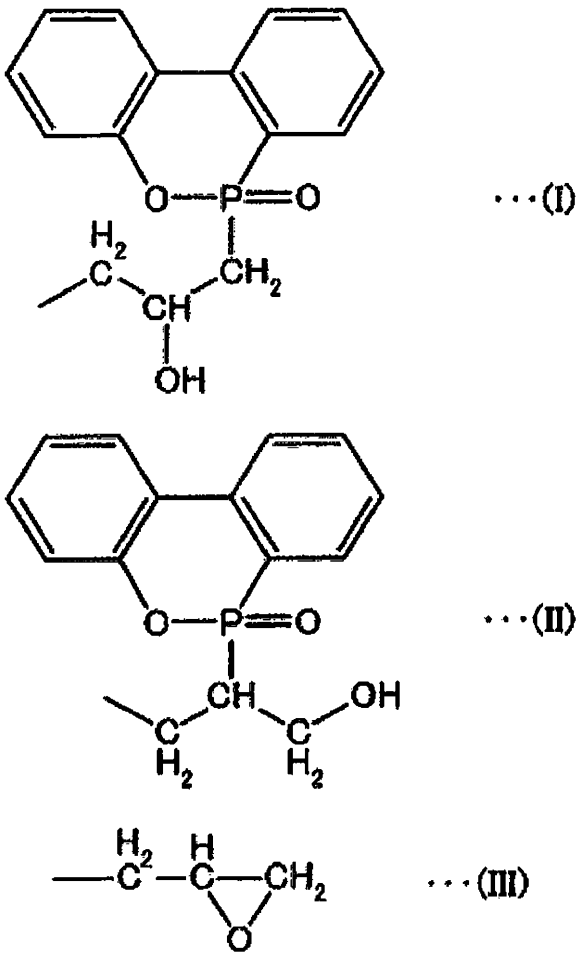
Fórmula 2



···(3)

En la fórmula, n es un número entero mayor o igual a 1. X es un grupo representado por la siguiente fórmula (I), (II), o (III), y (n+2) de los grupos X en la fórmula (3) pueden ser iguales o diferentes. Sin embargo, al menos uno o todos los grupos X de la resina epoxídica es un grupo representado por la fórmula (I) o (II), y al menos uno es un grupo representado por la fórmula (III). Y es -H o $-CH_3$, y (n+2) de los restos Y de la fórmula (3) pueden ser iguales o diferentes.

Fórmula 3

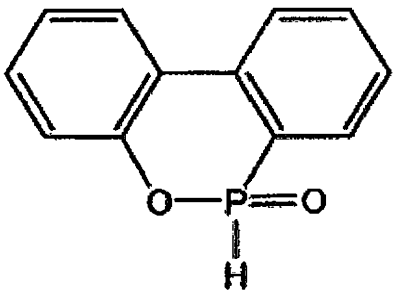


En la fórmula (3), n es un número entero mayor o igual que 1, y n es preferiblemente de 1 a 10 y, más preferiblemente, de 1 a 5. Se consigue un excelente equilibrio entre resistencia térmica y fluidez cuando n es 10 o inferior.

La resina epoxídica que contiene fósforo puede consistir en un compuesto en el que parte de los grupos (n+2) de los grupos X de la fórmula (3) son grupos representados por la fórmula (I) o (II) y parte son grupos representados por la fórmula (III). La resina epoxídica que contiene fósforo también puede ser una mezcla de un compuesto en el que todo o parte de los grupos (n+2) de los grupos X de la fórmula (3) son grupos representados por la fórmula (I) o (II) y un compuesto en el que todos los grupos x son grupos representados por la fórmula (III).

Un producto comercial que contiene fósforo se puede usar como resina epoxídica que contiene fósforo, y se puede usar un producto sintetizado mediante un método de producción conocido. Los ejemplos de productos comerciales incluyen "FX-289Z1" y "FX-0921" y similares producidos por Tohto Kasei Co., Ltd. Un ejemplo de un método de producción de la resina epoxídica que contiene fósforo es un método en el que un compuesto representado por la siguiente fórmula (4) (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenaritreno-10-óxido (también denominado en adelante DOPO)) reacciona con una resina epoxídica en la que todos los grupos (n+2) de los grupos X de la fórmula (3) son grupos representados por la fórmula (III) (por ejemplo, una resina epoxídica de fenol novolac o una resina epoxídica de cresol novolac) a temperatura elevada en presencia de un catalizador. En ese momento, la cantidad de DOPO utilizada es una cantidad en la que parte de los grupos epoxi de la resina epoxídica del material de partida permanecen después de la reacción.

Fórmula 4



...(4)

La resina epoxídica que contiene fósforo contenida en la composición de la presente realización puede consistir en uno o más tipos.

El contenido en fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo es preferiblemente al menos 1,0% en peso y como máximo 5,0% en peso y, más preferiblemente, como mínimo 1,3% en peso y como máximo 3% en peso en la composición de resina epoxídica. Aunque la capacidad ignífuga del producto endurecido de la composición de resina resultante mejora a medida que aumenta el contenido en fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo, de este modo también se puede inducir una disminución de la capacidad de curado a baja temperatura. Por otra parte, la capacidad ignífuga de la composición de resina resultante disminuye cuando el contenido en fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo es inferior. De esta forma, la capacidad ignífuga y la resistencia térmica de un producto curado tal como un preimpregnado obtenido a partir de la composición de la presente realización se puede mejorar controlando el contenido en fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo para que esté comprendido en el intervalo anteriormente descrito.

La cantidad compuesta de la resina epoxídica que contiene fósforo en la composición de la presente realización es preferiblemente al menos 75 partes en peso y como máximo 95 partes en peso y, más preferiblemente, al menos 80 partes en peso y, como máximo, 90 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de otras resinas epoxídicas diferentes a la resina epoxídica que contiene fósforo (una resina bis F epoxídica, una resina bis A epoxídica, otras resinas epoxídicas, o similares descritas a continuación) contenidas en la composición de resina epoxídica. Controlando la cantidad compuesta hasta al menos 75 partes en peso, se aumenta el contenido en fósforo de la composición de resina epoxídica, de modo que se puede proporcionar suficiente capacidad ignífuga. Cuando la cantidad compuesta es como máximo 95 partes en peso, es posible proporcionar la composición de resina epoxídica con una moderada viscosidad y capacidad de manipulación. Por tanto, cuando la cantidad compuesta de la resina epoxídica que contiene fósforo está incluida en el intervalo anteriormente descrito, es posible conseguir respectivamente la tenacidad, resistencia térmica y capacidad ignífuga del producto de resina curada en un grado elevado.

(Otras resinas epoxídicas)

La composición de la presente realización puede incluir otras resinas epoxídicas diferentes a la resina epoxídica que contiene fósforo en un intervalo que no inhibe el efecto de la presente invención. Los ejemplos de dichas resinas epoxídicas incluyen las resinas epoxídicas de bisfenol, resinas epoxídicas de novolac, resinas epoxídicas de trisfenolmetano, resinas epoxídicas de glicidilamina, resinas epoxídicas de aminofenol, resinas epoxídicas de naftaleno, resinas epoxídicas modificadas con isocianato, y similares. Los ejemplos de resinas epoxídicas de bisfenol incluyen resinas epoxídicas de bisfenol A y resinas epoxídicas de bisfenol F. Uno de estos tipos se puede usar solo, o dos o más tipos se pueden utilizar combinados. De estos, las resinas epoxídicas de bisfenol son preferibles.

<Diciandiamida>

Se utiliza una diciandiamida como agente de curado de la resina epoxídica. El agente de curado puede tener generalmente cualquier estructura, siempre que el agente de curado sea capaz de curar la resina epoxídica, y se puede usar un agente de curado conocido. Los ejemplos específicos de agentes de curado incluyen aminas, anhídridos de ácido, resinas de novolac, mercaptanos, complejos de amina con ácidos de Lewis, sales de tipo onio, imidazoles, y similares. De estos, son preferibles los agentes de curado de amina. Los ejemplos de agentes de curado de amina que se pueden usar incluyen aminas aromáticas tales como difenilmetano y diaminodifenilsulfona, aminas alifáticas, derivados de imidazol, diciandiamida, tetrametilguanidina, aminas con adición de tiourea, y similares, e isómeros y productos modificados de los mismos. De estos, la diciandiamida es especialmente preferible debido a la excelente estabilidad durante el almacenamiento del preimpregnado del mismo y se utiliza como agente de curado para la resina epoxídica de la presente realización.

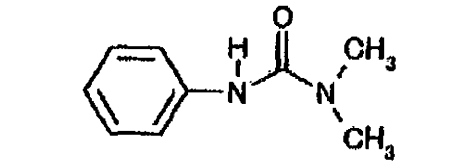
La cantidad compuesta de la diciandiamida en la composición de la presente realización es preferiblemente una cantidad a la cual la relación de equivalentes de hidrógeno activo en el agente de curado a equivalentes de epóxido en la composición de resina epoxídica, excluyendo el agente de curado, es al menos 0,5 y, como máximo, 1 y es

más preferible al menos 0,6 y como máximo 0,8. La composición puede estar suficientemente endurecida cuando la relación es al menos 0,5. La tenacidad del producto curado puede aumentar cuando la relación es como máximo 1.

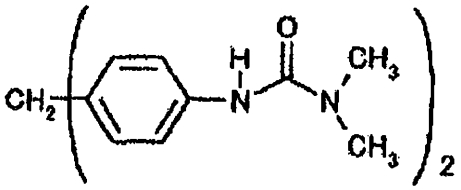
<Acelerador del curado>

El acelerador del curado incluido en la composición de la presente realización es un catalizador de condensación para curar la composición de la presente realización. El acelerador del curado tiene el efecto de acelerar la reacción de curado de la diciandiamida usada como agente de curado. El acelerador del curado usado en la composición de la presente realización no está especialmente limitado siempre que el acelerador del curado tenga el efecto de acelerar la reacción de curado de la diciandiamida, y se puede utilizar un acelerador del curado convencional conocido. Los ejemplos de aceleradores del curado incluyen derivados de urea tales como 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), fenil-dimetilurea representada mediante la siguiente fórmula (1), metilen-difenil-bisdimetilurea representada mediante la siguiente fórmula (2), 3-fenil-1,1-dimetilurea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (DCMU), y 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea, compuestos de urea tales como aminas terciarias, compuestos de imidazol, y fenildimetilurea (PDMU), y complejos de amina tales como complejos de trifluoruro-monoetilamina y tricloroamina, y similares. Estos aceleradores del curado se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más tipos.

Fórmula 5



···(1)



···(2)

De estos ejemplos, los aceleradores del curado especialmente preferidos en la presente realización incluyen 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), fenil-dimetilurea representada mediante la fórmula (1), y metilen-difenil-bisdimetilurea representada mediante la fórmula (2).

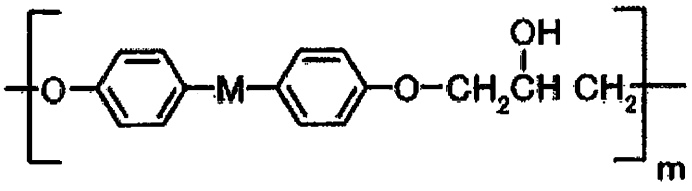
El contenido del acelerador del curado incluido en la composición de la presente realización es al menos 1·parte en peso y como máximo 15 partes en peso y preferiblemente al menos 3 partes en peso y como máximo 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la suma de los pesos de la resina epoxídica que contiene fósforo y otras resinas epoxídicas. Cuando el contenido del acelerador del curado está comprendido en el intervalo anteriormente descrito, las propiedades de curado rápido de la composición resultante de la presente invención mejoran adicionalmente, mientras que la temperatura de transición vítrea Tg de la composición resultante de la presente invención aumenta tras el curado, y la durabilidad tras el curado también mejora.

<Resina fenoxídica>

Es preferible que la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención contenga una resina fenoxídica desde el punto de vista de mejorar la tenacidad de la composición y mejorar la capacidad de trabajo controlando la viscosidad de la composición no curada. La resina fenoxídica es un polihidroxipoliéter, una resina termoplástica sintetizada a partir de bisfenoles y epiclorhidrina.

La resina fenoxídica contenida en la composición de la presente realización contiene una resina fenoxídica representada mediante la siguiente fórmula (5).

Fórmula 6



···(5)

En la fórmula (5), M es al menos uno seleccionado de $C(CH_3)_2$, CH_2, y SO_2 y puede ser un copolímero de dos o más tipos.

Los ejemplos de resina fenoxídica que se pueden usar incluyen resinas fenoxídicas de bisfenol A, resinas fenoxídicas de bisfenol F, resinas epoxídicas de bisfenol A y resinas fenoxídicas de bisfenol F, resinas epoxídicas de bisfenol S, y similares.

El peso molecular promedio en peso de dicha resina fenoxídica es preferiblemente de 10.000 a 100.000, y es más preferiblemente de 20.000 a 10.000 desde el punto de vista de proporcionar tenacidad a la composición.

El contenido de resina fenoxídica es preferiblemente de al menos 5 partes en peso y como máximo 40 partes en peso y, más preferiblemente, al menos 10 partes en peso y, como máximo, 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la suma de la resina epoxídica que contiene fósforo y otras resinas epoxídicas. Cuando el contenido de la resina fenoxídica es al menos 5 partes en peso, es posible proporcionar tenacidad y controlar el flujo de resina (prevención del sobreflujo). Cuando el contenido de la resina fenoxídica es como máximo 40 partes en peso, es posible mantener la adherencia (adherencia superficial), la caída (flexibilidad para adaptarse a una forma), la resistencia térmica, resistencia a disolventes, y similares, de la resina cuando se usa como preimpregnado.

De esta forma, la composición de la presente realización es una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que comprende una resina epoxídica que contiene fósforo, una diciandiamida, y un acelerador del curado, y se puede curar a 120 °C. Con la composición de la presente realización, es posible conformar un producto curado que se puede curar a 120 °C, es respetuosa con el medio ambiente sin tener efectos adversos sobre el organismo humano o el medio ambiente natural, demuestra una excelente estabilidad durante el almacenamiento, y tiene buena capacidad ignífuga y excelentes propiedades físicas, y es posible obtener un producto curado con una excelente capacidad ignífuga y fiabilidad.

Convencionalmente, ha sido posible conseguir una capacidad ignífuga suficiente añadiendo un compuesto de fósforo o un óxido metálico en gran cantidad a una resina termoendurecible tal como una resina epoxídica. Sin embargo, la adición de un compuesto de fósforo en una cantidad grande induce convencionalmente una menor resistencia térmica, resistencia, o similares. La adición de un óxido metálico en gran cantidad también induce la disminución de las propiedades físicas del producto curado resultante, tal como una resistencia reducida. Además, cuando se usó Sb_2O_3 como agente ignífugo en una resina epoxídica halogenada que contenía un halógeno tal como bromo, se obtuvo un agente ignífugo de la composición de resina epoxídica capaz de proporcionar una elevada capacidad ignífuga sin inducir la reducción de las propiedades físicas en pequeñas cantidades de Sb_2O_3 (por ejemplo, aproximadamente 3% en peso). Sin embargo, existe la posibilidad de generar gases tóxicos tales como hidrógeno halogenado y haluros orgánicos al curar la composición de resina mediante combustión, y teniendo en cuenta los efectos sobre el organismo humano y el medio ambiente, fue necesario desarrollar una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que demostrase una excelente capacidad ignífuga sin utilizar activamente Sb_2O_3 o similares.

Por el contrario, la composición de la presente realización es respetuosa con el medio ambiente sin afectar negativamente el organismo humano o el medio ambiente natural, y demuestra una excelente estabilidad durante el almacenamiento. Un producto endurecido obtenido a partir de la composición de la presente realización tiene excelentes propiedades físicas tales como una buena capacidad ignífuga y elevada resistencia, y se puede obtener un producto curado muy fiable.

La composición de la presente realización puede incluir aditivos según sea necesario en un intervalo que no inhiba el objeto de la presente invención además de la resina epoxídica que contiene fósforo, diciandiamida, acelerador del curado, otras resinas epoxídicas, y resina fenoxídica como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos de aditivos incluyen plastificantes, cargas, diluyentes reactivos, catalizadores del curado, agentes que transmiten tixotropía, agentes de acoplamiento de silano, pigmentos, tintes, agentes antienvejecimiento, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, aceites secantes, agentes que transmiten adherencia, agentes dispersantes, agentes deshidratantes, absorbentes del ultravioleta, disolventes, y similares. La composición puede contener dos o más tipos de estos adhesivos.

El método de producción de la composición de la presente realización no está especialmente limitado, y la composición se puede producir con un método conocido, por ejemplo. Por ejemplo, la composición se puede obtener mediante el mezclado uniforme de una resina epoxídica que contiene fósforo, una diciandiamida, un acelerador del curado, una resina fenoxídica, y otros componentes tales como plastificantes según sea necesario a temperatura ambiente. Un ejemplo del método de mezclado para los respectivos componentes es un método que utiliza una mezcladora tal como un molino de tres rodillos, un mezclador orbital, una amasadora, un mezclador universal, un homogeneizador, y un homodispersador.

Como se ha descrito anteriormente, ya que la composición de la presente realización se puede curar a 120 °C, la composición se puede utilizar de forma adecuada como resina para un preimpregnado (precursor de un material compuesto formado mediante la combinación de una matriz de resina y fibras de refuerzo) para aeronaves, por ejemplo.

<Preimpregnado>

La composición de esta realización se puede impregnar sobre fibras de refuerzo y usarse como preimpregnado. Las fibras de refuerzo no están especialmente limitadas, y los ejemplos de fibras de refuerzo que se pueden usar mejor incluyen

varias fibras orgánicas e inorgánicas tales como fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de nailon, fibras de poliéster de alta resistencia, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de alúmina, fibras de nitruro de silicio, y fibras de acero. De estas, las fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de alúmina y las fibras de nitruro de silicio son las preferidas desde el punto de vista de la capacidad ignífuga. La forma de las fibras de refuerzo puede ser tal que las fibras se alinean en una dirección, se pueden tejer, o puede tratarse de un tejido no plegado.

El preimpregnado se puede producir con un método conocido usando la composición de la presente realización y las fibras de refuerzo anteriormente descritas.

<Material compuesto reforzado con fibra>

Un material compuesto reforzado con fibra se obtiene curando el preimpregnado descrito anteriormente por medio de calentamiento.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación detalladamente usando ejemplos, pero la presente invención no se limita a dichos ejemplos.

<Preparación de composiciones de resina epoxídica>

Las resinas epoxídicas y las resinas fenoxídicas mostradas en la Tabla 1 se mezclaron durante 2 horas a 140 °C y se disolvieron uniformemente. Cuando la temperatura disminuyó a 70 °C, se añadieron las cantidades prescritas (partes en peso) de un agente de curado y un acelerador del curado y se mezclaron uniformemente para preparar cada composición.

<Preparación de un preimpregnado>

Se preparó un preimpregnado mediante la impregnación de una tela de vidrio (gramaje de la fibra: 104 g/m^2) de forma que el contenido de resina fue 45% (peso de resina: 85 g/m^2).

<Métodos de ensayo>

La estabilidad durante el almacenamiento se evaluó usando un preimpregnado obtenido como se ha descrito anteriormente. Además, se realizaron ensayos de combustión, se midió respectivamente la temperatura de transición vítrea Tg, la resistencia a la compresión y el módulo elástico a compresión usando un producto curado (material compuesto reforzado con fibra) obtenido mediante el curado de este preimpregnado durante 2 horas a 120 °C en un autoclave.

[Estabilidad durante el almacenamiento]

La estabilidad durante el almacenamiento se evaluó mediante la valoración de la presencia o ausencia de adherencia (fuerza adhesiva) tras exponer el preimpregnado resultante durante 14 días a temperatura ambiente tocando el preimpregnado con el dedo en un ambiente a 25 °C. La adherencia se evaluó al toque con los siguientes criterios.

o: Se percibió un producto con suficiente fuerza adhesiva sobre la superficie de un elemento en forma de placa

x: Se percibió un producto con poca fuerza adhesiva, o prácticamente nula, sobre la superficie de un elemento en forma de placa

[Capacidad ignífuga]

Se recortó a 7,62 cm x 30,48 cm un material compuesto reforzado con fibra formado estratificando 6 preimpregnados y curando los preimpregnados en un autoclave para preparar una pieza de ensayo. La capacidad ignífuga se evaluó en un ensayo de llama vertical usando la pieza de ensayo preparada. La FIG. 1 ilustra el estadio del ensayo de llama vertical. Como se ilustra en la Fig. 1, después de fijar en posición vertical la pieza 11, se aplicó una llama durante 60 segundos con un quemador 12 directamente desde la parte inferior de la pieza de ensayo 11 y se midió la longitud L de la propagación de la llama. La resistencia térmica se evaluó como favorable cuando la longitud L de la propagación de la llama era como máximo de 15,24 cm.

[Temperatura de transición vítrea Tg]

Se recortó a 3 mm x 3 mm, un producto curado en autoclave y se determinó la temperatura de transición vítrea usando un equipo de análisis termomecánico (TMA). La resistencia térmica se evaluó como favorable cuando la temperatura de transición vítrea Tg fue de 120 °C o superior.

[Resistencia a la compresión, módulo elástico a compresión]

Se preparó una pieza de ensayo según la norma ASTM D695 a partir de un material compuesto reforzado con fibra formado estratificando 21 preimpregnados y curando los preimpregnados en un autoclave, y se sometió a ensayo para evaluar la resistencia a la compresión y el módulo elástico a compresión. La resistencia a la compresión se evaluó como favorable cuando la resistencia a la compresión era de al menos 500 MPa, y el módulo elástico a compresión se evaluó como favorable cuando el módulo elástico a compresión era al menos 20 GPa.

Tabla 1 (1-3)

	Equivalentes de epóxido	Ejemplo de trabajo 1	Ejemplo de trabajo 2	Ejemplo de trabajo 3	Ejemplo de trabajo 4
Resina epoxídica que contiene fósforo	1	232	90	75	80
Resina epoxídica que contiene fósforo 2	230		25		
Resina epoxídica que contiene fósforo 3	4000				
Resina epoxídica Bis F	170	10			
Resina epoxídica Bis A	190			20	20
Resina de fenol novolac	177				
Resina fenoxídica		10	10	10	10
Diciandiamida		5	5	5	5
Acelerador del curado 1					
Acelerador del curado 2		5	5	5	
Acelerador del curado 3					
Acelerador del curado 4					5
Acelerador del curado 5					
Cantidad total		120,0	120,0	120,0	120,0
Contenido de fósforo		1,50	1,70	1,33	1,33
Curabilidad (120 °C x 2 h)		o	o	o	o
Estabilidad durante el almacenamiento		o	o	o	o
Capacidad ignífuga (longitud de propagación de la llama: cm)		14,1	9,7	14,0	14,3
Tg TMA (°C)		123	124	123	121
Resistencia a la compresión (MPa)		554	582	554	543
Módulo elástico a compresión (GPa)		23	22	23	22

Tabla 1 (2-3)

	Equivalentes de epóxido	Ejemplo de trabajo 5	Ejemplo de trabajo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Resina epoxídica que contiene fósforo 1	232	80	75	55	90
Resina epoxídica que contiene fósforo 2	230		25		
Resina epoxídica que contiene fósforo 3	4000				
Resina epoxídica Bis F	170				
Resina epoxídica Bis A	190	20		45	10
Resina de fenol novolac	177				
Resina fenoxídica		10	10	10	10
Diciandiamida		5	5	5	5
Acelerador del curado 1					5
Acelerador del curado 2			8	5	
Acelerador del curado 3					
Acelerador del curado 4					

Acelerador del curado 5	5			
Cantidad total	120,0	123,0	120,0	120,0
Contenido de fósforo	1,33	1,70	0,92	1,50
Curabilidad (120 °C x 2 h)	o	o	o	No curado
Estabilidad durante el almacenamiento	o	o	o	o
Capacidad ignífuga (longitud de propagación de la llama: cm)	13,9	10,0	18,5	-
Tg TMA (°C)	120	120	121	-
Resistencia a la compresión (MPa)	525	530	576	-
Módulo elástico a compresión (GPa)	22	22	23	-

Tabla 1 (3-3)

	Equivalentes de epóxido	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Resina epoxídica que contiene fósforo 1	232	80		
Resina epoxídica que contiene fósforo 2	230			
Resina epoxídica que contiene fósforo 3	4000		35	35
Resina epoxídica Bis F	170			
Resina epoxídica Bis A	190	20		100
Resina de fenol novolac	177		100	
Resina fenoxídica		10		
Diciandiamida		5	7,5	7,5
Acelerador del curado 1			5	5
Acelerador del curado 2				
Acelerador del curado 3		3		
Acelerador del curado 4				
Acelerador del curado 5				
Cantidad total		118,0	147,5	147,5
Contenido de fósforo		1,36	1,76	1,76
Curabilidad (120 °C x 2 h)		o	Curado insuficiente	Curado insuficiente
Estabilidad durante el almacenamiento		x	o	o
Capacidad ignífuga (longitud de propagación de la llama: cm)		-	-	-
Tg TMA (°C)		-	87-100	87-100
Resistencia a la compresión (MPa)		-	-	-
Módulo elástico a compresión (GPa)			-	-

Los datos de cada uno de los componentes de cada uno de los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos mostrados en la Tabla 1 son los siguientes.

• Resina epoxídica que contiene fósforo 1: nombre comercial “TX-0921”, producida por Tohto Kasei Co., Ltd.

• Resina epoxídica que contiene fósforo 2: nombre comercial “FX-289z1”, producida por Tohto Kasei Co., Ltd.

• Resina epoxídica que contiene fósforo 3: nombre comercial “FX-289FA”, producida por Tohto Kasei Co., Ltd.

• Resina epoxídica de Bisfenol F: nombre comercial “YDF-170”, producida por Tohto Kasei Co., Ltd.

• Resina epoxídica de Bisfenol A: nombre comercial “YD-128”, producida por Tohto Kasei Co., Ltd.

• Resina epoxídica de fenol novolac: nombre comercial “jER152”, producida por JER Co., Ltd.

• Resina fenoxídica: nombre comercial “YP-75”, producida por Tohto Kasei Co., Ltd.

• Diciandiamida: nombre comercial “DICY-15”, producida por JER Co., Ltd.

• Acelerador del curado 1 3-(3, 4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, nombre comercial “DCMU”, producido por Hodogaya Chemical Co., Ltd.

• Acelerador del curado 2 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), nombre comercial “DYHARD UR500”, producido por Evonik Industries AG

• Acelerador del curado 3 1-bencil-2-fenilimidazol, nombre comercial “1B2PZ”, producido por Shikoku Chemicals Corporation

• Acelerador del curado 4: fenil-dimetilurea representada mediante la fórmula (1), nombre comercial “DYHARD UR300”, producido por Evonik Industries AG

• Acelerador del curado 5: metilen-difenil-bisdimetilurea representada mediante la fórmula (2), nombre comercial “Omicure U-52”, producido por eve Specialty Chemicals, Inc.

Como es evidente de los resultados mostrados en la Tabla 1, en los Ejemplos de trabajo 1 a 6, el preimpregnado se curó a 120 °C y tuvo un tacto suficientemente adhesivo sobre la superficie del elemento tipo placa del preimpregnado incluso después de estar expuesta durante 14 días a temperatura ambiente. Además, el material compuesto reforzado con fibra obtenido mediante curado del preimpregnado proporcionó una longitud de propagación de la llama de como máximo 15,24 cm, una resistencia a la compresión de al menos 500 MPa, y un módulo elástico a compresión de al menos 20 GPa. Por tanto, la composición de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra obtenidos en los Ejemplos de trabajo 1 a 6 se pudieron endurecer a 120 °C y demostraron una excelente estabilidad durante el almacenamiento, y los productos curados obtenidos a partir de estas composiciones de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra tuvieron buena capacidad ignífuga, elevada resistencia mantenida, y excelentes propiedades físicas.

Por otra parte, en el Ejemplo comparativo 1, se obtuvo el preimpregnado curado a aproximadamente 120 °C, y un material compuesto reforzado con fibra, pero la capacidad ignífuga fue baja. En el Ejemplo comparativo 2, la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra no se curó a la temperatura de curado de aproximadamente 120 °C. En el Ejemplo comparativo 3, el preimpregnado se endureció a aproximadamente 120 °C, y se obtuvo un material compuesto reforzado con fibra, pero no se percibió adherencia en la superficie del elemento tipo placa del preimpregnado tras haber estado expuesto durante 14 días a temperatura ambiente. En los Ejemplos comparativos 4 y 5, las composiciones de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra se curaron a la temperatura de curado de aproximadamente 120 °C, y se percibió adherencia en la superficie del elemento tipo placa del preimpregnado tras haber estado expuesto durante 14 días a temperatura ambiente. Sin embargo, aparecieron grietas en la superficie cuando se aplicó a los preimpregnados una pequeña deformación. Cuando se sumergió en un disolvente (MEK), la capa superficial se ablandó, y se produjo una importante fluctuación en el valor de Tg comprendida entre 87 y 100 y con dificultad se confirmaron picos claros. Por tanto, el curado se considera insuficiente, a pesar de haber curado las composiciones de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra a aproximadamente 120 °C. Teniendo en cuenta este resultado, las composiciones de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra obtenidas en los Ejemplos comparativos 1 a 5 no se curaron o se curaron de forma insuficiente a 120 °C. Los productos curados obtenidos a partir de estas composiciones de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra demostraron una baja capacidad ignífuga y peores propiedades físicas sin mantener resistencia. Además, incluso cuando se pudo curar las composiciones de resina a 120 °C, la estabilidad durante el almacenamiento de los productos curados resultantes fue baja. Por tanto, se puede concluir que no es posible obtener preimpregnados o materiales compuestos reforzados con fibra que se puedan curar a 120 °C, demuestren una excelente estabilidad durante el almacenamiento y tengan buena capacidad ignífuga y excelentes propiedades físicas con las composiciones de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra obtenidas en los Ejemplos comparativos de 1 a 5.

Además, como cada composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra usa una diciandiamida como agente de curado de la resina epoxídica y no utiliza una resina epoxídica halogenada o un compuesto de fósforo, es posible reducir los efectos sobre el organismo humano o el medio ambiente natural en comparación con las composiciones de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra típicamente usadas de forma convencional.

Por tanto, como las composiciones de resina epoxídica para materiales compuestos reforzados con fibra de los Ejemplos de trabajo 1 a 6 se pueden curar a 120 °C, demuestran una excelente estabilidad durante el almacenamiento y son capaces de reducir los efectos sobre el organismo humano, y, puesto que los productos curados obtenidos a partir de estas composiciones de resina epoxídica tienen excelentes propiedades físicas tales como una buena capacidad ignífuga y elevada resistencia, se puede mejorar la fiabilidad y seguridad de los preimpregnados. Por lo tanto, como las composiciones de estas realizaciones se pueden curar a 120 °C, demuestran una excelente estabilidad durante el almacenamiento y son respetuosas con el medio ambiente y seguras y, como los preimpregnados obtenidos a partir de las composiciones de estas realizaciones tienen excelentes propiedades físicas tales como una buena capacidad ignífuga y

elevada resistencia, las composiciones se pueden utilizar de forma adecuada como materiales compuestos reforzados con fibra para materiales estructurales en aeronáutica y automoción, o similares, o para materiales de construcción.

Números de referencia

11 Muestra de ensayo

12 Quemador

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que comprende:

una resina epoxídica que contiene fósforo, que contiene el fósforo en una estructura principal de la misma;

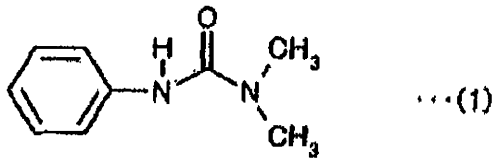
una diciandiamida; y

un acelerador del curado que contiene al menos uno seleccionado entre 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), fenil-dimetilurea representada por la siguiente fórmula (1), y metilen-difenil-bisdimetilurea representada por la siguiente fórmula (2);

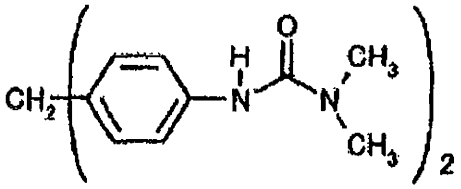
en donde:

el contenido de fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo es al menos 1,0% en peso y como máximo el 5,0% en peso en la composición de resina epoxídica.

Fórmula 1



...(1)



...(2)

2. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 1, en donde el contenido del agente de curado es al menos 1 parte en peso y como máximo 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de una suma de los pesos de la resina epoxídica que contiene fósforo y otras resinas epoxídicas.

3. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 1 o 2, que comprende

una resina fenoxídica.

4. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 3, en donde el contenido del agente de curado es al menos 5 partes en peso y como máximo 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de una suma de los pesos de la resina epoxídica que contiene fósforo y las otras resinas epoxídicas.

5. Un preimpregnado obtenido mediante la impregnación de fibras de refuerzo con la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

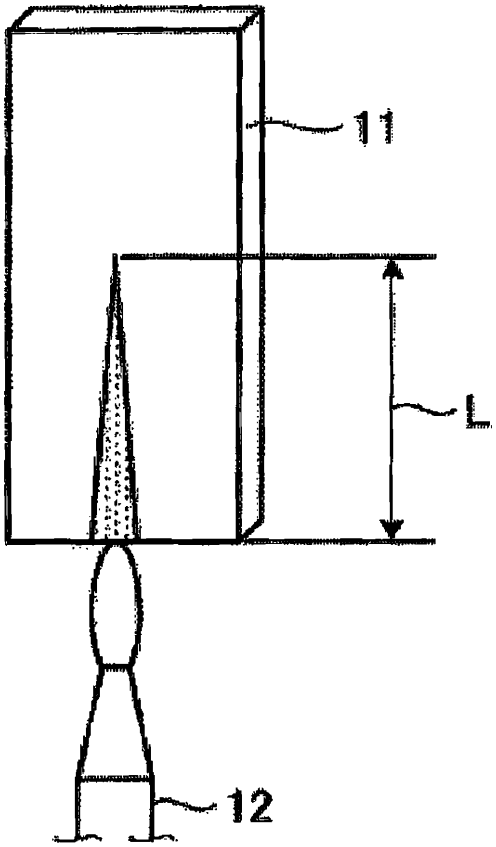


FIG.1