

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 928**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/20** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2012 PCT/JP2012/053647**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2012 WO12111743**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2012 E 12747218 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2676983**

54 Título: **Composición de resina epoxídica, producto preimpregnado y material compuesto reforzado con fibra**

30 Prioridad:

**16.02.2011 JP 2011030947**

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

**23.12.2016**

73 Titular/es:

**mitsubishi rayon co., ltd. (100.0%)  
1-1, Marunouchi 1-chome , Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8253, JP**

72 Inventor/es:

**TOMIOKA MASAO;  
KANEKO MANABU y  
MITANI KAZUTAMI**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 594 928 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición de resina epoxídica, producto preimpregnado y material compuesto reforzado con fibra

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica, a un producto preimpregnado y a un material compuesto reforzado con fibra.

**10 Técnica anterior**

Se han usado materiales compuestos reforzados con fibra producidos mediante la combinación de una fibra de refuerzo con resina en diversas aplicaciones debido a que destacan en cuanto a propiedades de ligereza, rigidez, resistencia a impactos o similares. Como procedimiento de producción de materiales compuestos reforzados con fibra, generalmente se ha empleado un procedimiento de curado de un producto preimpregnado producido impregnando una resina termoendurecible como una resina epoxídica en fibras de refuerzo.

Dependiendo de la aplicación, se requiere retardo de la llama en el material compuesto reforzado con fibra. Convencionalmente, como procedimiento de ignifugación de materiales compuestos reforzados con fibra, ha llegado a emplearse ampliamente un procedimiento de combinación de retardante de la llama basado en un halógeno como una resina epoxídica bromada en una resina de matriz del material compuesto. Sin embargo, los retardantes de la llama basados en un halógeno tienen problemas como desprendimiento de gas durante la combustión, y por tanto ha llegado a buscarse adoptar una tecnología de sustitución de los mismos.

Como procedimientos de ignifugación que sustituyen a los retardantes de la llama basados en un halógeno, los procedimientos de adición de fósforo rojo o compuestos de éster de ácido fosfórico a una resina de matriz se han vuelto convencionales (por ejemplo, documento de patente 1).

**Referencia de la técnica anterior**

Documento de patente 1: solicitud internacional PCT, n.º de publicación 2005/082982

**Divulgación de la invención****35 Problemas que debe resolver la invención**

Sin embargo, un procedimiento de adición de fósforo rojo o compuestos de éster de ácido fosfórico a una resina de matriz tiene problemas como: 1) reducción de la resistencia mecánica; 2) escasa estabilidad en almacenamiento; 3) el fósforo rojo o los compuestos de éster de ácido fosfórico se filtran gradualmente a lo largo de un periodo de tiempo prolongado; o 4) dado que el fósforo rojo y los compuestos de éster de ácido fosfórico se hidrolizan fácilmente, su uso es difícil en placas de circuito impreso, materiales electrónicos, etc., en los que se requiere enormemente una propiedad de aislamiento y resistencia al agua.

Como procedimiento común de ignifugación de resinas, existe un procedimiento de adición de un retardante de la llama inorgánico como un hidróxido de metal. Sin embargo, cuando aumenta la cantidad añadida de retardante de la llama inorgánico, surge un problema en cuanto a que se reduce la resistencia mecánica de la resina. La reducción de la resistencia mecánica de una resina provoca una reducción de la resistencia mecánica del material compuesto reforzado con fibra.

Resulta difícil obtener suficiente retardo de la llama con una cantidad añadida del orden que mantiene la resistencia mecánica requerida en el material compuesto reforzado con fibra.

La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las cuestiones anteriores, y tiene el objetivo de proporcionar una composición de resina epoxídica que pueda obtener un material compuesto que tenga un retardo de la llama superior sin contener retardantes de la llama basados en un halógeno, fósforo rojo ni éster de ácido fosfórico, y un producto preimpregnado, así como un material compuesto reforzado con fibra obtenido usando el producto preimpregnado.

**Medios para resolver los problemas**

Como resultado de una exhaustiva investigación, los presentes autores de la invención han encontrado que se confiere un retardo de la llama superior combinando cantidades específicas de una resina epoxídica modificada que contiene fósforo específica (A) e hidróxido de metal (D), respectivamente, en una composición de resina epoxídica.

La presente invención se ha realizado basándose en el conocimiento anterior, y tiene los siguientes aspectos.

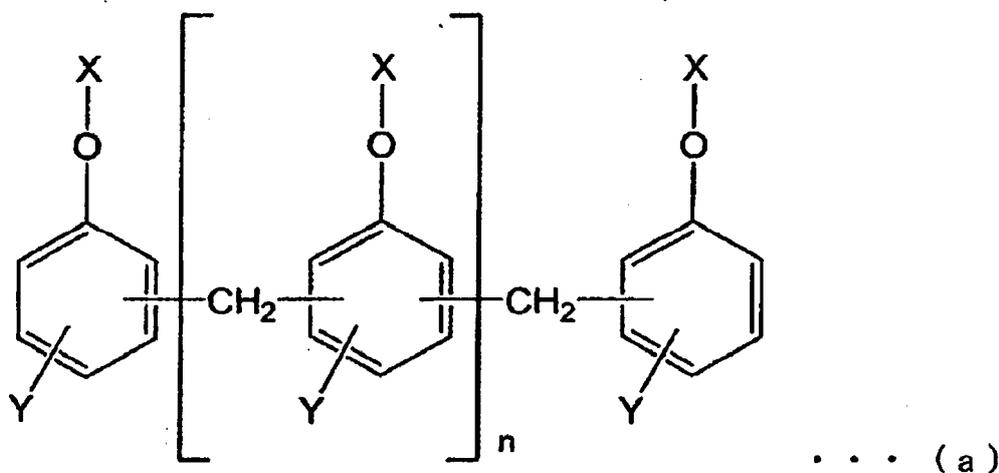
(1) Un aspecto de la presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica que comprende: una resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) que consiste en un compuesto (a) representado por la siguiente fórmula (a); una resina epoxi-novolaca (B); un endurecedor (C) para resinas epoxídicas; y un hidróxido de metal (D), en la que el % de contenido en peso de  $C_A$  de la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) y el % de contenido en peso de  $C_D$  del hidróxido de metal (D) con respecto a la cantidad total de la composición de la resina epoxídica satisface las siguientes fórmulas (1), (2) y (3),

(1)  $2,5C_A + C_D \geq 45$

(2)  $6 \leq C_A \leq 40$

(3)  $3 \leq C_D \leq 30$

[Fórmula química 1]



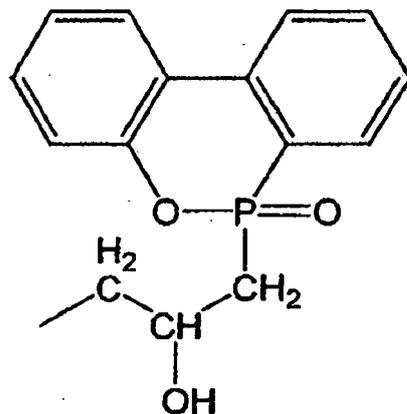
n es un número entero de al menos 0,

X es un grupo representado por la siguiente fórmula (I), (II) o (III), el número (n+2) de X en la fórmula pueden ser iguales o diferentes unos de otros,

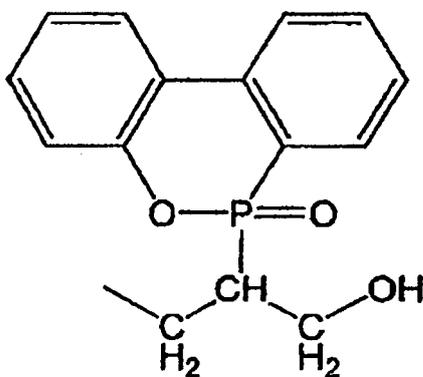
con la condición de que al menos un X del número (n+2) de X sea un grupo representado por la fórmula (I) o (II), e

Y es -H o  $CH_3$ , y el número (n+2) de Y en la fórmula pueden ser iguales o diferentes unos de otros.

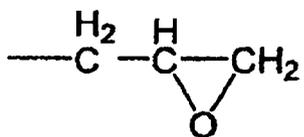
[Fórmula química 2]



... ( I )



... ( I I )



... ( I I I )

5 (2) Otro aspecto de la presente invención se refiere a la composición de resina epoxídica de acuerdo con (1), que comprende además una resina epoxídica de trisfenolmetano (E).

10 (3) Otro aspecto adicional de la presente invención se refiere a la composición de resina epoxídica de acuerdo con (1) o (2), en la que el hidróxido de metal (D) es hidróxido de aluminio.

(4) Otro aspecto adicional de la presente invención se refiere a un producto preimpregnado obtenido impregnando la composición de resina epoxídica de acuerdo con (1), (2) o (3) en fibras de refuerzo.

15 (5) Otro aspecto adicional de la presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra obtenido curando el producto preimpregnado de acuerdo con (4).

En otras palabras, la presente invención se refiere a lo siguiente.

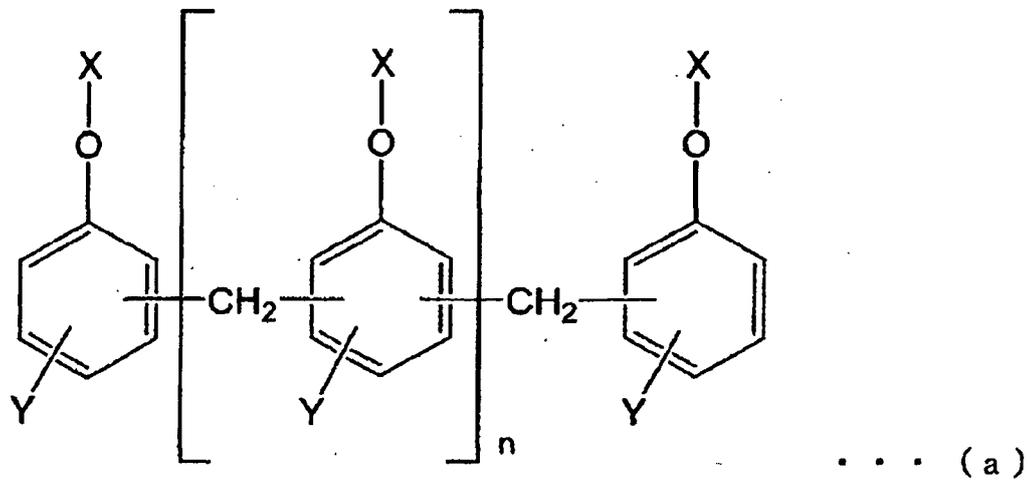
20 (1) Una composición de resina epoxídica comprende: una resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) que consiste en un compuesto (a) representado por la siguiente fórmula (a); una resina epoxi-novolaca (B); un endurecedor (C) para resinas epoxídicas; y un hidróxido de metal (D), en la que el % de contenido en peso de  $C_A$  de la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) y el % de contenido en peso de  $C_D$  del hidróxido de metal (D) con respecto a la cantidad total de la composición de resina epoxídica satisface las siguientes fórmulas (1), (2) y (3),

25 (1)  $2,5C_A + C_D \geq 45$

(2)  $6 \leq C_A \leq 40$

(3)  $3 \leq C_D \leq 30$

[Fórmula química 3]



5

en la que n es un número entero de al menos 0,

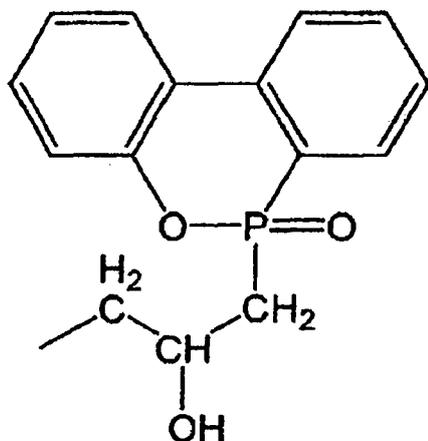
X es un grupo representado por la siguiente fórmula (I), (II) o (III), el número (n+2) de X en la fórmula pueden ser iguales o diferentes unos de otros,

10

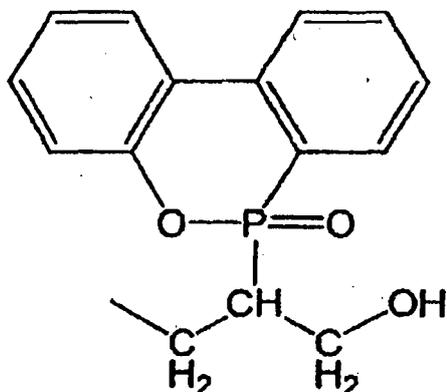
con la condición de que al menos un X del número (n+2) de X sea un grupo representado por la fórmula (I) o (II), e

Y es -H o CH<sub>3</sub>, y el número (n+2) de Y en la fórmula pueden ser iguales o diferentes unos de otros

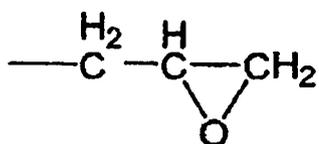
[Fórmula química 4]



... ( I )



... ( I I )



... ( I I I )

- 5 (2) La composición de resina epoxídica de acuerdo con (1) comprende además una resina epoxídica de trisfenolmetano (E).
- (3) La composición de resina epoxídica de acuerdo con (1) o (2), en la que el hidróxido de metal (D) es un hidróxido de aluminio.
- 10 (4) Un producto preimpregnado obtenido impregnando la composición de resina epoxídica de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos (1) a (3) en fibras de refuerzo.
- 15 (5) El producto preimpregnado de acuerdo con (4), en el que la composición de resina epoxídica comprende además una resina epoxídica de trisfenolmetano (E).
- (6) El producto preimpregnado de acuerdo con (4) o (5), en el que el hidróxido de metal (D) es un hidróxido de aluminio.
- 20 (7) El producto preimpregnado de acuerdo con (6), en el que la mediana del tamaño de partícula del hidróxido de aluminio no es mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo.
- (8) Un material compuesto reforzado con fibra obtenido curando el producto preimpregnado de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos (4) a (7).
- 25 (9) Un producto preimpregnado obtenido impregnando una composición de resina epoxídica que contiene un compuesto de fósforo y un hidróxido de aluminio en fibras de refuerzo, en el que la mediana del tamaño de partícula del hidróxido de aluminio no es mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo.

(10) Un material compuesto reforzado con fibra obtenido curando el producto preimpregnado de acuerdo con (9).

**Efectos de la invención**

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una composición de resina epoxídica que pueda obtener un material compuesto que tenga un retardo de la llama superior sin contener retardantes de la llama basados en un halógeno, fósforo rojo ni ésteres de ácido fosfórico, y un producto preimpregnado, así como un material compuesto reforzado con fibra obtenido usando el producto preimpregnado.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre  $C_A$  y  $C_D$  para cada uno de los ejemplos 1 a 12 y ejemplos comparativos 1 a 7; y

la figura 2 es una vista esquemática que se refiere a la extrapolación de los datos para los hidróxidos de metales que pueden usarse preferentemente en la presente invención, realizada para obtener un límite inferior para la mediana del tamaño de partícula de los mismos.

**Modo preferente de llevar a cabo la invención**

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

**Composición de resina epoxídica**

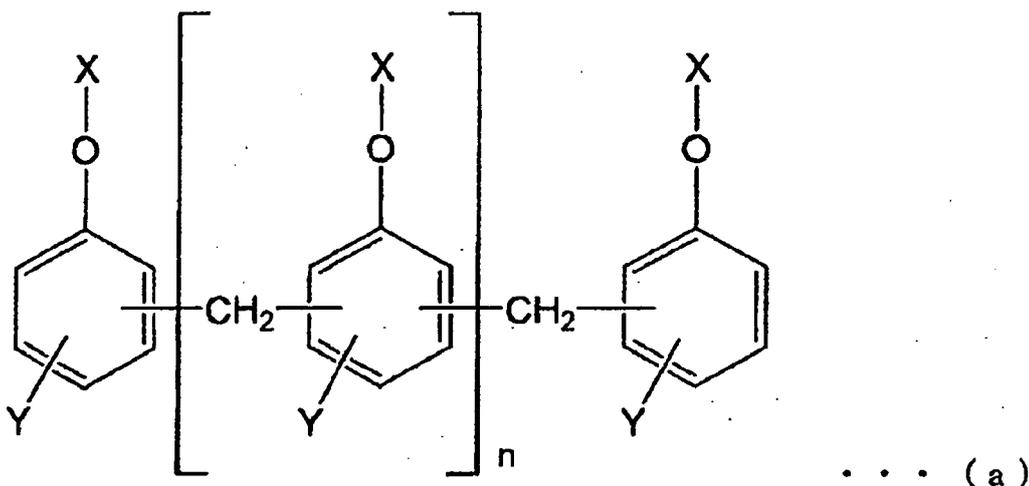
Una composición de resina epoxídica de la presente invención contiene la siguiente resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A), una resina epoxi-novolaca (B), un endurecedor (C) para resinas epoxídicas, y un hidróxido de metal (D).

En la presente divulgación y en las reivindicaciones, "una resina epoxídica" es un compuesto de resina que tiene al menos un grupo epoxi.

**Resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A)**

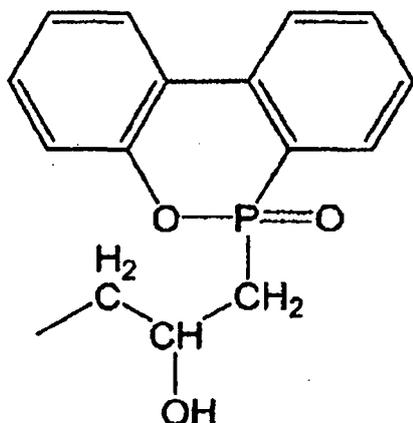
La resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) consiste en un compuesto (a) representado por la siguiente fórmula (a).

[Fórmula química 5]

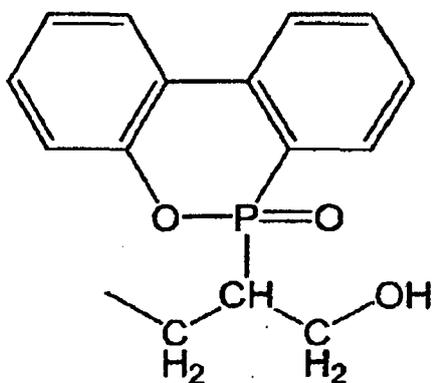


En la fórmula, n es un número entero de al menos 0. X es un grupo representado por la siguiente fórmula (I), (II) o (III), y el número (n+2) de X en la fórmula pueden ser iguales o diferentes. Sin embargo, al menos un X del número (n+2) de X es un grupo representado por la fórmula (I) o (II). Y es -H o CH<sub>3</sub>, y el número (n+2) de Y en la fórmula pueden ser iguales o diferentes.

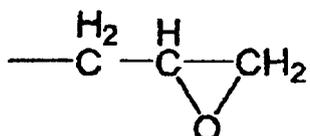
[Fórmula química 6]



... ( I )



... ( I I )



... ( I I I )

5 En la fórmula (a), n es un número entero de al menos 0, siendo preferente un número entero de 0 a 10, y siendo más preferente un número entero de 0 a 5. Siempre que no sea mayor de 10, destacará en cuanto al equilibrio de resistencia térmica y fluidez.

10 La resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) puede configurarse a partir de tan solo un compuesto en el cual una parte de los números (n+2) de X en la fórmula (a) es un grupo representado por la fórmula (I) o (II), y una parte es un grupo representado por la fórmula (III), o puede configurarse a partir de tan solo un compuesto en el cual la totalidad de los números (n+2) de X en la fórmula (a) son grupos representados por la fórmula (I) o (II), o puede ser una mezcla de un compuesto en el cual una parte de los números (n+2) de X en la fórmula (a) es un grupo representado por la fórmula (I) o (II), y una parte es un grupo representado por la fórmula (III), y un compuesto en el cual la totalidad de los números (n+2) de X en la fórmula (a) son grupos representados por la fórmula (I) o (II).

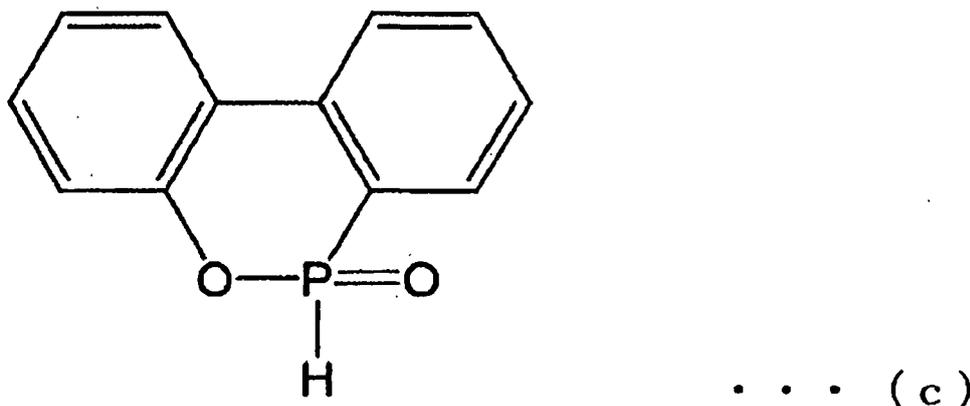
20 El contenido en fósforo de la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) es preferentemente del 1 al 8 % en peso. El retardo de la llama del producto curado de la composición de resina epoxídica mejora con un contenido en fósforo superior, y el retardo de la llama del material compuesto obtenido usando esta composición de resina epoxídica mejora. La resistencia térmica del producto curado de la composición de resina epoxídica mejora con un contenido en fósforo inferior, y la resistencia térmica del material compuesto obtenido usando esta composición de resina epoxídica mejora.

25 Como resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) pueden usarse productos comerciales, o pueden usarse los sintetizados mediante un procedimiento de producción conocido.

Como producto comercial, por ejemplo, puede mostrarse a modo de ejemplo FX-289FA fabricado por Nippon Steel Chemical Co., Ltd.

5 Como procedimiento de producción de la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A), por ejemplo, un procedimiento de hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (c) (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido) con una resina epoxídica (por ejemplo, resina epoxi-novolaca de fenol o resina epoxi-novolaca de cresol) en la que la totalidad de los números (n+2) de X en la fórmula (a) son grupos representados por la fórmula (III), a alta temperatura con presencia de catalizador.

[Fórmula química 7]



10 El compuesto (a) que constituye la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) contenida en la composición de resina epoxídica puede ser de uno, dos o más tipos.

15 El contenido en peso de  $C_A$  (%) de la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) con respecto a la cantidad total (peso) de composición de resina epoxídica es preferentemente de al menos el 6 % a no más del 40 %, y más preferentemente de al menos el 10 % a no más del 35 %.

20 Al ser  $C_A$  de al menos el 6 %, es posible conferir suficiente retardo de la llama debido a la sinergia con el hidróxido de metal (D) descrito a continuación. Además, al ser  $C_A$  de no más del 40 %, es posible conferir capacidad de curado y viscosidad adecuadas a la composición de resina epoxídica.

25 Además, para la cantidad combinada de resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) en la composición de resina epoxídica de la presente invención, es preferente una cantidad combinada que hace que el contenido en átomos de fósforo con respecto al peso global de la composición sea de al menos el 0,7 % en peso pero no más del 2,4 % en peso, y una cantidad combinada que hace que sea de al menos el 1,0 % en peso a no más del 2,4 % en peso es más preferente. Estableciéndolo a al menos el 0,7 % en peso, es posible conferir suficiente retardo de la llama. Además, estableciéndolo a no más del 2,4 % en peso, es posible mantener la resistencia térmica del producto curado de la composición de resina epoxídica y el material compuesto obtenido usando esta composición de resina epoxídica.

30 Hidróxido de metal (D)

35 El hidróxido de metal (D) no está particularmente limitado, y puede usarse un hidróxido de metal conocido como retardante de la llama inorgánico. Como hidróxido de metal de este tipo, pueden mostrarse a modo de ejemplo hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio o similares. Entre ellos, el hidróxido de aluminio es preferente desde el punto de vista de la temperatura de descomposición térmica y de la cantidad de energía endotérmica durante la descomposición.

40 Como hidróxido de metal (D) normalmente se usa uno granular. En particular, en el caso de usar la composición de resina epoxídica de la presente invención mediante impregnación en fibras de refuerzo, desde el punto de vista de la dispersabilidad, es preferente que la mediana del tamaño de partícula del hidróxido de metal (D) no sea mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo desde el punto de vista de poder lograr tanto un alto retardo de la llama como una alta propiedad mecánica, y la mediana del tamaño de partícula es más preferentemente de al menos  $0,2 \mu\text{m}$  y no mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo. Además, la mediana del tamaño de partícula es más preferentemente de al menos  $0,8 \mu\text{m}$  a no mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo, y de manera preferente de al menos  $1,0 \mu\text{m}$  a no más de  $5,5 \mu\text{m}$ . La mediana del tamaño de partícula es un valor medido mediante difracción por láser.

50 Además, es más preferente que la humedad libre del hidróxido de metal (D) no sea de más del 0,5 % en peso desde el punto de vista de poder suprimir la agregación secundaria, y se prefiere adicionalmente que la humedad libre sea de al menos el 0,05 % en peso debido a que confiere retardo de la llama. En otras palabras, siempre que el intervalo de humedad libre sea preferentemente de al menos el 0,05 % en peso a no más del 0,5 % en peso, más

preferentemente de al menos el 0,07 % en peso a no más del 0,17 % en peso, se prefiere adicionalmente debido a que se puede lograr tanto un alto retardo de la llama como una alta dispersabilidad.

5 La humedad libre del hidróxido de metal (D) se calculó basándose en la norma JIS R 9301. En otras palabras, tras secar una muestra medida previamente para determinar su peso (d1) durante 2 horas a 110 °C, se midió el peso (d2) y se calculó la humedad libre (% en peso) a partir de la cantidad de reducción tras el secado  $(=(d1-d2)/d1 \times 100)$ .

10 El diámetro de la fibra de refuerzo es un valor medido según un procedimiento de análisis de imágenes empleando imágenes de microscopía electrónica de barrido.

15 Según se desee, se puede realizar un tratamiento de superficie con el hidróxido de metal (D). Como tratamiento de superficie puede mostrarse a modo de ejemplo un tratamiento de superficie usando ácido esteárico, un tratamiento de superficie usando un agente de acoplamiento, o similares.

20 Como hidróxido de metal (D) pueden usarse productos comerciales, o pueden usarse los sintetizados mediante un procedimiento de producción conocido. Por ejemplo, como hidróxido de aluminio comercial, pueden mostrarse a modo de ejemplo C-303, C-301, C-300GT, C-305, C-3250 o CM-450 fabricados por Sumitomo Chemical Company; HIGLITE H-42 o H-43 fabricados por Showa Denko Co.; o similares.

Además, como hidróxido de magnesio comercial, pueden mostrarse a modo de ejemplo MAGSTAR n.º 5, n.º 4, n.º 2, ECOMAG PZ-1 o Z-10 fabricados por Tateho Chemical Industries Co., Ltd.; o similares.

25 El hidróxido de metal (D) contenido en la composición de resina epoxídica puede ser de un tipo, o de dos o más tipos.

30 El contenido en peso de  $C_D$  (%) del hidróxido de metal (D) con respecto a la cantidad total (peso) de la composición de resina epoxídica es preferentemente de al menos el 3 % a no más del 30 %, y más preferentemente de al menos el 5 % a no más del 25 %. Al ser  $C_D$  de al menos el 3 %, es posible conferir suficiente retardo de la llama debido a la sinergia con la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A). Además, al ser  $C_D$  de no más del 30 %, es posible conferir viscosidad o propiedades de manipulación apropiadas a la composición de resina epoxídica. Si  $C_D$  supera el 30 %, la producción del producto preimpregnado descrito a continuación se volverá difícil.

35 En la composición de resina epoxídica de la presente invención, además de ser  $C_A$  de al menos el 6 % a no más del 40 % y ser  $C_D$  de al menos el 3 % a no más del 30 % como se mencionó anteriormente, es necesario que  $2,5C_A + C_D$  sea de al menos 45. De ese modo es posible conferir suficiente retardo de la llama. En el caso de que  $2,5C_A + C_D$  sea inferior a 45, el retardo de la llama será insuficiente, aunque  $C_A$  y  $C_D$  estén dentro de los intervalos respectivos mencionados anteriormente.

40 Resina epoxi-novolaca (B)

45 La resina epoxi-novolaca (B) no está particularmente limitada siempre que no contenga fósforo; sin embargo, al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en resina epoxi-novolaca de fenol y resina epoxi-novolaca de cresol es adecuada. Estas resinas epoxídicas destacan en cuanto al retardo de la llama debido a la estructura química.

La resina epoxi-novolaca (B) contenida en la composición de resina epoxídica puede ser de un tipo o de dos o más tipos.

50 En la composición de resina epoxídica, la cantidad combinada de la resina epoxi-novolaca (B) es preferentemente de al menos 15 partes en peso a no más de 65 partes en peso, más preferentemente de al menos 20 partes en peso a no más de 55 partes en peso, y de manera adicionalmente preferente de al menos 25 partes en peso a no más de 50 partes en peso, como cantidad con respecto a 100 partes en peso de la composición de resina epoxídica.

55 Resina epoxídica de trisfenolmetano (E)

60 La composición de resina epoxídica de la presente invención puede contener una resina epoxídica de trisfenolmetano (E) en sustitución parcial de la resina epoxi-novolaca (B). La resina epoxídica de trisfenolmetano (E) destaca en cuanto al retardo de la llama debido a la estructura química, de manera similar a la resina epoxi-novolaca (B).

Como resina epoxídica de trisfenolmetano (E), por ejemplo, puede mostrarse a modo de ejemplo un glicidiléter de tris(hidroxifenil)metano o similares.

65 La resina epoxídica de trisfenolmetano (E) contenida en la composición de resina epoxídica puede ser de un tipo, o de dos o más tipos.

En la composición de resina epoxídica, la cantidad combinada de la resina epoxídica de trisfenolmetano (E) es preferentemente de al menos 10 partes en peso a no más de 30 partes en peso, y más preferentemente de al menos 15 partes en peso a no más de 25 partes en peso, como cantidad con respecto a 100 partes en peso de la composición de resina epoxídica.

Otra resina epoxídica (G)

La composición de resina epoxídica de la presente invención puede contener otra resina epoxídica (G) distinta de la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A), la resina epoxi-novolaca (B) y la resina epoxídica de trisfenolmetano (E) según se desee dentro de un intervalo que no perjudique a los efectos de la presente invención.

Como dicha resina epoxídica (G), pueden mostrarse a modo de ejemplo una resina epoxídica de bisfenol, una resina epoxídica de glicidilamina, una resina epoxídica de aminofenol, una resina epoxídica de naftaleno, una resina epoxídica modificada de isocianato o similares, por ejemplo. Cualquiera de ellas puede usarse independientemente, o pueden usarse conjuntamente dos o más tipos. Entre ellas, es preferente una resina epoxídica de bisfenol.

Endurecedor (C) para resinas epoxídicas

El endurecedor (C) para resinas epoxídicas puede ser de cualquier estructura siempre que pueda curar la resina epoxídica, y un endurecedor conocido es aplicable. Como ejemplos específicos, pueden mostrarse a modo de ejemplo amina, anhídrido de ácido, resina novolaca, fenol, mercaptano, complejo de ácido de Lewis-amina, sal de onio, imidazol, o similares.

Entre los indicados anteriormente, es preferente un endurecedor basado en amina. Como endurecedor basado en amina, por ejemplo, pueden emplearse aminas aromáticas como diaminodifenilmetano o diaminodifenilsulfona, aminas alifáticas, derivados de imidazol, dicianodiamida, tetrametilguanidina, amina con tiourea añadida o similares, e isómeros o formas modificadas de los mismos. Entre ellos, dicianodiamida es particularmente preferente debido a que destaca en cuanto a la estabilidad en almacenamiento de un producto preimpregnado.

La cantidad combinada del endurecedor (C) para resinas epoxídicas en la composición de resina epoxídica es preferentemente una cantidad tal que la proporción de "equivalentes de hidrógeno activo de endurecedor (C) para resinas epoxídicas" con respecto a "equivalentes de epoxi de la composición de resina epoxídica en un estado que excluye el endurecedor (C) para resinas epoxídicas" es de 0,5 a 1. La proporción es más preferentemente de 0,6 a 0,8. La composición de resina epoxídica puede curarse suficientemente estableciéndola a al menos 0,5. La tenacidad del producto curado puede aumentarse estableciéndola a no más de 1.

Acelerador del endurecimiento (F)

La composición de resina epoxídica de la presente invención puede contener un acelerador del endurecimiento (F) según se desee en un intervalo que no perjudique a los efectos de la presente invención. El acelerador del endurecimiento (F) no está particularmente limitado siempre que sea uno que tenga un efecto de aceleración de la reacción de curado por el endurecedor de resina epoxídica (C) usado.

Por ejemplo, en el caso de que el endurecedor (C) para resinas epoxídicas sea dicianodiamida, entonces un derivado de urea como 3-fenil-1,1-dimetilurea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (DCMU), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea o 2,4-bis(3,3-dimetilureido)tolueno es preferente como acelerador del endurecimiento (F). Además, en el caso de que el endurecedor (C) para resinas epoxídicas sea un anhídrido de ácido o resina novolaca, una amina terciaria es preferente como acelerador del endurecimiento (F). Además, en el caso de que el endurecedor (C) para resinas epoxídicas sea diaminodifenilsulfona, un compuesto de imidazol o un compuesto de urea como fenildimetilurea (PDMU); o un complejo de amina como un trifluoruro de monoetilamina o complejo de tricloruro de amina es preferente como acelerador del endurecimiento (F). Entre ellos, una combinación de dicianodiamida y DCMU es particularmente preferente.

Resina termoplástica (H)

La composición de resina epoxídica de la presente invención puede contener una resina termoplástica según se desee, en un intervalo que no perjudique a los efectos de la presente invención.

El tipo de resina termoplástica no está particularmente limitado y, por ejemplo, pueden mostrarse a modo de ejemplo fenoxilo, poliamida, poliéster, policarbonato, polietersulfona, poli(éter de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polietertercetona, polietercetona, poliimida, politetrafluoroetileno, poliéter, poliolefina, polímero cristalino, poliariolato, polisulfona, poli(estireno de acrilonitrilo), poliestireno, poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), ABS, AES, ASA, poli(cloruro de vinilo), polivinilformal, o similares. Cualquiera de ellos puede usarse individualmente, o pueden usarse conjuntamente dos o más tipos.

Entre las indicadas anteriormente, desde el punto de vista de destacar en cuanto a la resistencia térmica del

producto curado o la tenacidad, es preferente al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en polietersulfona, polieteretercetona y polivinilformal.

#### Aditivos

5 La composición de resina epoxídica de la presente invención puede contener diversos aditivos conocidos según se desee, dentro de un intervalo que no perjudique a los efectos de la presente invención. Como aditivos, por ejemplo, pueden mostrarse a modo de ejemplo agentes de desmolde como aceite de silicona, ceras naturales, ceras sintéticas, sales de metales de ácidos grasos lineales, amida de ácido, ésteres, o parafinas; cargas inorgánicas como polvos de sílice cristalina, sílice fundida, silicato de calcio, alúmina, carbonato de calcio, talco, sulfato de bario, etc., fibras de vidrio, o fibras de carbono; pigmentos como negro de carbón u óxido de hierro rojo; agentes de acoplamiento de silano; y similares. Puede usarse individualmente uno cualquiera de ellos, o pueden usarse conjuntamente dos o más tipos.

#### 15 Procedimiento de preparación de la composición de resina epoxídica

La composición de resina epoxídica de la presente invención puede prepararse mezclando cada uno de los componentes mencionados anteriormente. Como procedimiento de mezclado de cada componente, puede mostrarse a modo de ejemplo un procedimiento que usa una mezcladora como un molino de tres rodillos, mezcladora planetaria, amasadora, mezcladora universal, homogeneizador u homodispensador.

#### Producto preimpregnado

25 Un aspecto de la presente invención se refiere a un producto preimpregnado obtenido impregnando una composición de resina epoxídica que contiene hidróxido de metal en fibras de refuerzo, en el que la mediana del tamaño de partícula del hidróxido de metal no es mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo.

30 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un producto preimpregnado obtenido impregnando una composición de resina epoxídica que contiene un compuesto de fósforo e hidróxido de aluminio en fibras de refuerzo, en el que la mediana del tamaño de partícula del hidróxido de aluminio no es mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo.

#### Hidróxido de aluminio

35 En el producto preimpregnado de la presente invención, en el caso de que el hidróxido de metal sea hidróxido de aluminio, si la mediana del tamaño de partícula del hidróxido de aluminio no es mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo, se considera que las partículas de hidróxido de aluminio podrán deslizarse entre las fibras de refuerzo tras impregnar la composición de resina epoxídica que contiene partículas de hidróxido de aluminio en las fibras de refuerzo. De ese modo es posible hacer que las partículas de hidróxido de aluminio se dispersen por todo el producto preimpregnado, y es preferente debido a que previene una reducción de las características mecánicas o una reducción del retardo de la llama debido a la agregación de las partículas de hidróxido de aluminio, y ser posible lograr un retardo de la llama tan alto como altas características mecánicas. Además, es más preferente que la mediana del tamaño de partícula sea de al menos 0,2  $\mu\text{m}$  y no mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo.

#### 45 Compuesto de fósforo

50 El compuesto de fósforo no está particularmente limitado siempre que sea uno que contenga un átomo de fósforo en la molécula; sin embargo, se usan preferentemente compuestos que contienen fósforo como un éster de ácido fosfórico, éster de ácido fosfórico condensado o compuestos basados en fosfafenantreno o fósforo rojo. Estos compuestos de fósforo pueden incorporarse en el esqueleto de la resina epoxídica durante la reacción de curado, y también pueden dispersarse o ser miscibles con la composición de resina epoxídica.

55 En el producto preimpregnado de la presente invención, el contenido en la composición de resina epoxídica con respecto al peso del producto preimpregnado total (denominado a continuación en el presente documento contenido en resina) es preferentemente del 15 al 50 % en peso, más preferentemente del 20 al 45 % en peso, y de manera adicionalmente preferente del 25 al 35 % en peso. Si el contenido en resina es inferior al 15 % en peso, la adhesividad entre las fibras de refuerzo y la composición de resina epoxídica puede reducirse, y si supera el 50 % en peso, puede reducirse el retardo de la llama.

60 La fibra de refuerzo no está particularmente limitada, y puede seleccionarse de manera apropiada dependiendo de la aplicación, etc. de materiales conocidos como fibras de refuerzo que constituyen materiales compuestos reforzados con fibra. Por ejemplo, pueden usarse diversas fibras inorgánicas o fibras orgánicas como fibra de carbono, fibra de aramida, fibra de nailon, fibra de poliéster de alta resistencia, fibra de vidrio, fibra de boro, fibra de alúmina o fibra de nitrato de silicio. Entre las mismas, es preferente la fibra de carbono, la fibra de aramida, la fibra de vidrio, la fibra de boro, la fibra de alúmina o la fibra de nitrato de silicio desde el punto de vista del retardo de la llama, y la fibra de carbono es particularmente preferente desde el punto de vista de destacar en cuanto a la resistencia específica y la

relación elástica.

La fibra de carbono tiene preferentemente una resistencia a la tracción de hilo medida basándose en la norma JIS R7601 (1986) de 1,0 a 9,0 GPa y un módulo de tracción de hilo de 150 a 1000 GPa, y más preferentemente tiene una resistencia a la tracción de hilo de 1,5 a 9,0 GPa y un módulo de tracción de hilo de 200 a 1000 GPa.

Como diámetro de la fibra de refuerzo que puede usarse en el producto preimpregnado de la presente invención, es preferente que el diámetro se establezca en el orden de 6 a 8  $\mu\text{m}$ , particularmente si la fibra de refuerzo es fibra de carbono. Puede usarse preferentemente fibra de carbono en este intervalo de diámetro debido a que su obtención es generalmente sencilla. Sin embargo, el diámetro de la fibra de carbono no está limitado al intervalo mencionado anteriormente.

Como la forma de las fibras de carbono, puede estirarse para alinearse en una dirección, o puede ser una tela o tejido no rizado.

El producto preimpregnado de la presente invención puede producirse mediante un procedimiento conocido usando la composición de resina epoxídica de la presente invención y fibras de refuerzo.

Material compuesto reforzado con fibra

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención se obtiene curando el producto preimpregnado.

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención puede producirse mediante un procedimiento conocido usando el producto preimpregnado de la presente invención.

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención tiene un retardo de la llama superior (por ejemplo, el retardo de la llama cuando se prepara una placa moldeada de material compuesto reforzado con fibra de 0,8 mm de grosor satisface V-0 en la norma UL-94V, y el retardo de la llama cuando se prepara una placa moldeada de material compuesto reforzado con fibra de 3,0 mm de grosor satisface la norma FAR25.853, a-1 Parte IV) sin contener retardantes de la llama basados en un halógeno, fósforo rojo ni ésteres de ácido fosfórico, debido a que la resina de matriz es el producto curado de la composición de resina epoxídica de la presente invención. Por tanto, el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención es útil en aplicaciones para las que se requiere un alto grado de retardo de la llama, por ejemplo, en material de carcasas eléctricas y electrónicas y materiales para interiores de aviación.

Además, el producto curado de la composición de resina epoxídica de la presente invención tiene suficiente resistencia mecánica aunque contenga un hidróxido de metal que es un retardante de la llama inorgánico. Por este motivo, el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención es adecuado en cuanto a características mecánicas como propiedad de flexión.

En la presente invención, el material compuesto reforzado con fibra es preferentemente un material compuesto reforzado con fibra de carbono que contiene fibras de carbono como fibras de refuerzo debido a que destacan en cuanto al retardo de la llama y características mecánicas.

#### Ejemplos

A continuación se explicará la presente invención con más detalle a modo de ejemplos.

A continuación se mostrarán las materias primas (resina, etc.) usadas en cada uno de los siguientes ejemplos, procedimiento de producción y procedimiento de evaluación.

#### I. Materias primas

Como resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A), resina epoxi-novolaca (B), endurecedor (C) para resinas epoxídicas, hidróxido de metal (D), resina epoxídica de trisfenolmetano (E), acelerador del endurecimiento (F) u otra resina epoxídica (G), se prepararon los productos indicados en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Número de referencia	Nombre general – nombre químico	Fabricante	Nombre de producto
Resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A)	A-1	Resina epoxídica que contiene fósforo	Nippon Steel Chemical Co., Ltd.	FX-289FA
Resina epoxi-novolaca (B)	B-1	Resina epoxi-novolaca de fenol líquida	Mitsubishi Chemical Corporation	jER152

	B-2	Resina epoxi-novolaca de fenol líquida	Nippon Steel Chemical Co, Ltd.	TX-0911
Endurecedor para resinas epoxídicas (C)	C-1	Dicianodiamida	Mitsubishi Chemical Corporation	DICY15
Hidróxido de metal (D)	D-1	Hidróxido de aluminio	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	C-301
	D-2	Hidróxido de aluminio	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	C-300GT
	D-3	Hidróxido de aluminio	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	C-305
	D-4	Hidróxido de aluminio	Sumitomo Chemical Co. Ltd.	CM-450
	D-5	Hidróxido de aluminio	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	C-3250
Resina epoxídica de trisfenolmetano (F)	E-1	Resina epoxídica de trisfenolmetano	Mitsubishi Chemical Corporation	jER1032H60
Acelerador del endurecimiento (E)	F-1	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea	Hodogaya Chemical Co. Ltd.	DCMU99
Otra resina epoxídica (G)	G-1	Resina epoxídica de bisfenol A líquida	Mitsubishi Chemical Corporation	jER828
Resina termoplástica (H)	H-1	Resina de bisfenol A-fenoxilo	Mitsubishi Chemical Corporation	YP-50S

Entre las materias primas mostradas en la tabla 1, el equivalente de epoxi (g/eq) de resina (A-1, B-1, B-2, E-1 o G-1) y el contenido en fósforo (% en peso) fueron los siguientes, respectivamente.

5 A-1: equivalentes de epoxi 7740 g/eq, contenido en fósforo del 7,4 % en peso

B-1: equivalentes de epoxi 177 g/eq, contenido en fósforo del 0 % en peso

10 B-2: equivalentes de epoxi 172 g/eq, contenido en fósforo del 0 % en peso

E-1: equivalentes de epoxi 169 g/eq, contenido en fósforo del 0 % en peso

G-1: equivalentes de epoxi 189 g/eq, contenido en fósforo del 0 % en peso

15 la mediana del tamaño de partícula de D-1 (medida mediante difracción por láser) fue de 1,4  $\mu\text{m}$  y la humedad libre fue del 0,17 % en peso;

la mediana del tamaño de partícula de D-2 (medida mediante difracción por láser) fue de 0,8  $\mu\text{m}$  y la humedad libre fue del 0,40 % en peso;

20 la mediana del tamaño de partícula de D-3 (medida mediante difracción por láser) fue de 5,5  $\mu\text{m}$  y la humedad libre fue del 0,07 % en peso;

25 la mediana del tamaño de partícula de D-4 (medida mediante difracción por láser) fue de 11,0  $\mu\text{m}$  y la humedad libre fue del 0,30 % en peso;

la mediana del tamaño de partícula de D-5 (medida mediante difracción por láser) fue de 35,0  $\mu\text{m}$  y la humedad libre fue del 0,20 % en peso; y

30 se calculó que los equivalentes de hidrógeno activo de C-1 eran de 21 g/eq a partir del número de hidrógenos en la fórmula molecular y el peso molecular.

## II. Preparación de composición epoxídica

35 (EJEMPLO 1)

Se pesaron 15 partes en peso de G-1, 7,5 partes en peso de C-1 y 5 partes en peso de F-1, después se agitaron y se mezclaron en un recipiente. Se mezcló de manera más fina en una mezcladora de tres rodillos para obtener una mezcla madre de endurecedor.

40 Se pesaron 16 partes en peso de A-1 y 34 partes en peso de B-2, después se calentaron hasta 150 °C usando un baño de aceite para disolver y se mezclaron en un matraz. Posteriormente, se obtuvo la composición de resina epoxídica enfriando hasta aproximadamente 65 °C, y añadiendo a la misma 38 partes en peso de D-1, 21 partes en

## ES 2 594 928 T3

peso de B-1, 30 partes en peso de E-1 y la mezcla madre de endurecedor, y después agitando y mezclando.

(EJEMPLOS 2, 3, 4, 5 y 6)

- 5 Se prepararon composiciones de resina epoxídica de manera similar al ejemplo 1, excepto por cambiar las proporciones de la composición como se muestra en la tabla 2.

(EJEMPLO 7)

- 10 Se pesaron 15 partes en peso de G-1, 7,5 partes en peso de C-1 y 5 partes en peso de F-1, y después se agitaron y se mezclaron en un recipiente. Se mezcló de manera más fina en una mezcladora de tres rodillos para obtener una mezcla madre de endurecedor.

- 15 Se pesaron 4 partes en peso de G-1 y 2 partes en peso de H-1, y después se calentaron hasta 160 °C usando un baño de aceite para disolver y se mezclaron en un matraz para obtener una mezcla madre de resina termoplástica.

- 20 Se pesaron 37 partes en peso de A-1 y 81 partes en peso de B-2, después se calentaron hasta 150 °C usando un baño de aceite para disolver y se mezclaron en otro matraz. Posteriormente, se obtuvo la composición de resina epoxídica enfriando hasta aproximadamente 65 °C, y añadiendo a la misma 50 partes en peso de D-1, la mezcla madre de endurecedor y la mezcla madre de resina termoplástica, y después agitando y mezclando.

(EJEMPLO 8)

- 25 Se pesaron 15 partes en peso de G-1, 7,5 partes en peso de C-1 y 5 partes en peso de F-1, después se agitaron y se mezclaron en un recipiente. Se mezcló de manera más fina en una mezcladora de tres rodillos para obtener una mezcla madre de endurecedor.

- 30 Se pesaron 40 partes en peso de A-1 y 85 partes en peso de B-2, después se calentaron hasta 150 °C usando un baño de aceite para disolver y se mezclaron en un matraz. Posteriormente, se obtuvo la composición de resina epoxídica enfriando hasta aproximadamente 65 °C, y añadiendo a la misma 30 partes en peso de D-1 y la mezcla madre de endurecedor, y después agitando y mezclando.

(EJEMPLOS 9 y 10)

- 35 Se prepararon composiciones de resina epoxídica de manera similar al ejemplo 8, excepto por sustituir las proporciones de la composición como se muestra en la tabla 3.

(EJEMPLOS 11 y 12)

- 40 Se prepararon composiciones de resina epoxídica de manera similar al ejemplo 8, excepto por sustituir B-2 por B-1 y sustituir las proporciones de la composición como se muestra en la tabla 3.

(EJEMPLOS 13, 14, 15 y 16)

- 45 Se prepararon composiciones de resina epoxídica de manera similar al ejemplo 10, excepto por sustituir D-1 por D-2, D-3, D-4 o D-5, respectivamente, y sustituir las proporciones de la composición como se muestra en la tabla 3.

(EJEMPLO COMPARATIVO 1)

- 50 Se pesaron 15 partes en peso de G-1, 7,5 partes en peso de C-1 y 5 partes en peso de F-1, después se agitaron y se mezclaron en un recipiente. Se mezcló de manera más fina en una mezcladora de tres rodillos para obtener una mezcla madre de endurecedor.

- 55 Se pesaron 19,2 partes en peso de A-1 y 40,8 partes en peso de B-2, después se calentaron hasta 150 °C usando un baño de aceite para disolver y se mezclaron en un matraz. Posteriormente, se obtuvo la composición de resina epoxídica enfriando hasta aproximadamente 65 °C, y añadiendo a la misma 44,2 partes en peso de E-1 y la mezcla madre de endurecedor, y después agitando y mezclando.

(EJEMPLO COMPARATIVO 2)

- 60 Se pesaron 15 partes en peso de G-1, 7,5 partes en peso de C-1 y 5 partes en peso de F-1, después se agitaron y se mezclaron en un recipiente. Se mezcló de manera más fina en una mezcladora de tres rodillos para obtener una mezcla madre de endurecedor.

- 65 Se pesaron 19,2 partes en peso de A-1 y 40,8 partes en peso de B-2, después se calentaron hasta 150 °C usando un baño de aceite para disolver y se mezclaron en un matraz. Posteriormente, se obtuvo la composición de resina epoxídica enfriando hasta aproximadamente 65 °C, y añadiendo a la misma 15 partes en peso de D-1, 44,2 partes

en peso de E-1 y la mezcla madre de endurecedor, y después agitando y mezclando.

(EJEMPLOS COMPARATIVOS 3 y 4)

- 5 Se obtuvieron composiciones de resina epoxídica de manera similar al ejemplo comparativo 2, excepto por sustituir las proporciones de la composición como se muestra en la tabla 4.

(EJEMPLO COMPARATIVO 5)

- 10 Se obtuvo una composición de resina epoxídica de manera similar al ejemplo 1, excepto por sustituir las proporciones de la composición como se muestra en la tabla 4.

(EJEMPLO COMPARATIVO 6)

- 15 Se obtuvo una composición de resina epoxídica de manera similar al ejemplo 10, excepto por sustituir las proporciones de la composición como se muestra en la tabla 4.

(EJEMPLO COMPARATIVO 7)

- 20 Se obtuvo una composición de resina epoxídica de manera similar al ejemplo 7, excepto por sustituir las proporciones de la composición como se muestra en la tabla 4.

III. Preparación de la placa de resina

- 25 Se inyectó la composición de resina epoxídica obtenida entre dos palcas de vidrio interponiendo un espaciador de politetrafluoroetileno de 2 mm de grosor, se calentó para curar en condiciones de curado de 2 horas a 130 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min para obtener una placa de resina de 2 mm de grosor.

IV. Preparación del producto preimpregnado de fibra de carbono

- 30 (1)

Se preparó la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 10 como una película mediante una máquina de recubrimiento M-500 Comma fabricada por HIRANO TECSEED Co., Ltd. para fabricar una película de resina con un gramaje de resina de 48 g/m<sup>2</sup> (película de fundido en caliente). A esta película de resina se le pegó en ambos lados fibra de carbono TR50S15L fabricada por Mitsubishi Rayon (el diámetro de la fibra individual obtenida era de 6,5 μm mediante el procedimiento de medición descrito a continuación) dispuesta en paralelo mediante la técnica de enrollamiento con tambor, y se impregnó con un rodillo de calentamiento para obtener un producto preimpregnado con fibra de carbono con un gramaje de fibra de 225 g/m<sup>2</sup> y un contenido en resina del 30 %.

- 40 Se obtuvo un producto preimpregnado con fibra de carbono con un gramaje de fibra de 225 g/m<sup>2</sup> y un contenido en resina del 30 % de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 11 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 10.

- 45 Se obtuvo un producto preimpregnado con fibra de carbono con un gramaje de fibra de 225 g/m<sup>2</sup> y un contenido en resina del 30 % de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 12 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 10.

- 50 Se obtuvo un producto preimpregnado con fibra de carbono con un gramaje de fibra de 225 g/m<sup>2</sup> y un contenido en resina del 30 % de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 13 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 10.

Se obtuvo un producto preimpregnado con fibra de carbono con un gramaje de fibra de 225 g/m<sup>2</sup> y un contenido en resina del 30 % de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 14 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 10.

- 55 Se obtuvo un producto preimpregnado con fibra de carbono con un gramaje de fibra de 225 g/m<sup>2</sup> y un contenido en resina del 30 % de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 15 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 10.

- 60 Se obtuvo un producto preimpregnado con fibra de carbono con un gramaje de fibra de 225 g/m<sup>2</sup> y un contenido en resina del 30 % de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 16 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 10.

- 65 Tras llevar a cabo la preparación de un producto preimpregnado con fibra de carbono de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo comparativo 6 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 11, dado que la cantidad de resina epoxídica modificada

que contiene fósforo (A) era grande, no presentaba una propiedad de resistencia a caídas adecuada tras producir el producto preimpregnado con fibra de carbono.

5 Tras realizar la preparación de un producto preimpregnado con fibra de carbono de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo comparativo 7 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 11, dado que la cantidad de hidróxido de metal (D) era grande, no se obtuvo un producto preimpregnado que mantuviera la forma adecuada como producto preimpregnado con fibra de carbono.

10 (2)

15 Se preparó la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 7 como una forma de película con una máquina de recubrimiento M-500 Comma fabricada por HIRANO TECSEED Co., Ltd. para preparar una película de resina con un gramaje de resina de 67 g/m<sup>2</sup>. A esta película de resina se le pegó en ambos lados un tejido de fibra de carbono TR3110M fabricado por Mitsubishi Rayon, y se impregnó con un rodillo de calentamiento para obtener un producto preimpregnado con fibra de carbono con un gramaje de fibra de 200 g/m<sup>2</sup> y un contenido en resina del 40 %.

20 Tras realizar la preparación de un producto preimpregnado con fibra de carbono de manera similar al anterior, excepto por usar la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo comparativo 7 en lugar de la composición de resina epoxídica obtenida en el ejemplo 7, ya que la cantidad de hidróxido de metal (D) era grande, no se obtuvo un producto preimpregnado que mantuviera la forma apropiada como producto preimpregnado con fibra de carbono.

25 V. Diámetro de la fibra individual del haz de fibras de carbono

(1) Preparación de la muestra

30 Se incrustó un haz de fibras de carbono cortado a una longitud de 5 cm en resina epoxídica (resina de base de EPO MOUNT: endurecedor de EPO MOUNT = 100:9 (proporción en peso)), se cortó a 2 cm para exponer una sección transversal, y después se aplicó un acabado brillante.

(2) Procesamiento de grabado del lado observado

35 Además, para aclarar el perfil de las fibras, se sometió a procesamiento de grabado la sección transversal de la muestra mediante el siguiente procedimiento.

Equipo empleado: dispositivo de grabado por plasma JP-170, JEOL, Ltd.

40 Condiciones de procesamiento: (gas ambiental: Ar/O<sub>2</sub> = 75/25, emisión de plasma: 50 W, vacío: aproximadamente 120 Pa, tiempo de procesamiento: 5 min).

(3) Observación mediante microscopía electrónica de barrido

45 Se observaron las secciones transversales de la muestra obtenida mediante (1) y (2) usando un dispositivo de microscopía electrónica de barrido (PHILIPS FEI-XL20), y se fotografiaron arbitrariamente cinco imágenes en las que aparecían al menos cinco secciones transversales de fibras en la pantalla.

(4) Medición del diámetro de fibra individual de haz de fibras de carbono

50 Para cada muestra, se seleccionaron arbitrariamente 20 secciones transversales de fibras individuales a partir de cinco imágenes de microscopía electrónica de barrido, siempre que al menos 3 fueran de una imagen, se trazó el perfil de la sección transversal de fibra usando un software de análisis de imágenes (nombre comercial: Image-Pro PLUS, fabricado por Nippon Roper K. K.), y se midió el diámetro d de la sección transversal. Se definió el promedio del diámetro d de todas las secciones transversales de fibras individuales seleccionadas como el diámetro Di de una única fibra en el haz de fibras de carbono.

VI. Preparación de la placa de material compuesto de fibras de carbono de 0,8 mm de grosor

60 Se cortó el producto preimpregnado con fibra de carbono obtenido a un tamaño de 150 mm x 150 mm, se apilaron cuatro fragmentos de modo que las orientaciones de fibras eran 0°/90°/90°/0°, y se curaron en un autoclave en condiciones de 130 °C x 90 minutos, velocidad de calentamiento de 2 °C/min y presión de 0,6 MPa para obtener una placa de material compuesto de fibras de carbono de 0,8 mm de grosor ([0/90]s).

65 VII. Preparación de la placa de material compuesto de fibras de carbono de 2,0 mm de grosor

Se cortó el producto preimpregnado con fibra de carbono obtenido a un tamaño de 200 mm x 200 mm, se apilaron diez fragmentos de modo que las orientaciones de fibras eran  $0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$ , y se curaron en un autoclave en condiciones de 130 °C x 90 minutos, velocidad de calentamiento de 2 °C/min y presión de 0,6 MPa para obtener una placa de material compuesto de fibras de carbono de 0,2 mm de grosor ( $[0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}]$ ).

VIII. Preparación de la placa de material compuesto de fibras de carbono de 3,0 mm de grosor

Se cortó el producto preimpregnado con fibra de carbono obtenido a un tamaño de 320 mm x 320 mm, se apilaron quince fragmentos de modo que las orientaciones de fibras eran  $0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}$ , y se curaron en un autoclave en condiciones de 130 °C x 90 minutos, velocidad de calentamiento de 2 °C/min y presión de 0,6 MPa para obtener a placa de material compuesto de fibras de carbono de 3,0 mm de grosor ( $[0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}]$ ).

IX. Evaluación

(1) Medición de la temperatura de transición vítrea Tg de la placa de resina:

El instrumento de medición empleado fue un dispositivo ARES-RDS fabricado por TA Instruments.

Se procesó la placa de resina de 2 mm de grosor obtenida para formar una pieza de ensayo (longitud de 55 mm x anchura de 12,7 mm), se trazó logarítmicamente el módulo elástico en almacenamiento G' con respecto a la temperatura a una frecuencia de medición de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, y se registró la temperatura obtenida a partir de la intersección de una línea aproximada de la región plana de logG' y la línea aproximada de la región en la que hay una transición de G' como la temperatura de transición vítrea (G'-Tg). Los resultados se muestran en las tablas 2 a 4.

(2) Medición de la propiedad de flexión de la placa de resina

Se procesó la placa de resina de 2 mm de grosor obtenida para formar una pieza de ensayo (longitud de 60 mm x anchura de 8 mm), y usando un dispositivo de ensayo universal fabricado por Instron en el que se instaló una plantilla de curvatura de 3 puntos (tanto indentador como soporte de 3,2 mmR, distancia entre soportes 32 mm), se midieron las propiedades de flexión (resistencia a la flexión, módulo de flexión, elongación durante la carga máxima, elongación en la rotura) en la condición de una velocidad de traviesa de 2 mm/min. Los resultados se muestran en las tablas 2 a 4.

(3) Medición de la densidad relativa de la placa de resina:

Tras procesar la placa de resina de 2 mm de grosor obtenida al tamaño apropiado, se midió el peso en aire y en agua, y se calculó la densidad relativa mediante el procedimiento de Arquímedes. Los resultados se muestran en las tablas 2 a 4.

(4) Ensayo de combustión de acuerdo con la norma UL-94V (placa de resina):

Se procesó la placa de resina de 2 mm de grosor obtenida para dar una probeta (longitud de 127 mm x anchura de 12,7 mm), y se llevó a cabo el ensayo de combustión con la misma de acuerdo con la norma UL-94V usando un dispositivo de ensayo de combustión fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.

Se registraron el(los) tiempo(s) de combustión completa y el resultado de valoración (V-0, V-1, V-2 y no pasa). Los resultados se muestran en las tablas 2 a 4.

(5) Ensayo de combustión de acuerdo con la norma UL-94V (placa de material compuesto de fibras de carbono):

Se procesó el material compuesto de fibras de carbono de 0,8 mm de grosor obtenido para dar una probeta (longitud de 127 mm x anchura de 12,7 mm), y se llevó a cabo el ensayo de combustión con el mismo de acuerdo con la norma UL-94V usando un dispositivo de ensayo de combustión fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd. Se registraron el(los) tiempo(s) de combustión completa y el resultado de valoración (V-0, V-1, V-2 y no pasa). Los resultados se muestran en la tabla 3.

(6) Ensayo de combustión de acuerdo con la norma FAR (placa de material compuesto de fibras de carbono):

Se procesó el material compuesto de fibras de carbono de 3,0 mm de grosor obtenido para dar una probeta (longitud de 150 mm x anchura de 150 mm), y se llevó a cabo el ensayo de combustión con el mismo de acuerdo con la norma FAR25.853 a-1 Parte IV. Se registraron el valor integral a los dos minutos y el valor máximo a los cinco minutos para la velocidad de liberación de calor. Los resultados se muestran en la tabla 3 o 4.

(7) Medición de la propiedad de flexión de la placa de material compuesto de fibras de carbono:

5 Se procesó la placa de material compuesto de fibras de carbono de 2 mm de grosor obtenida para dar una probeta (longitud de 127 mm x anchura de 12,7 mm), y usando un dispositivo de ensayo universal fabricado por Instron en el que se instaló una plantilla de curvatura de 3 puntos (indentador 5,0 mmR, soporte 3,2 mmR, distancia entre soportes 80 mm), se midieron las propiedades de flexión (resistencia a la flexión, módulo de flexión, elongación durante la carga máxima, elongación en la rotura) en la condición de una velocidad de travesía de 5,3 mm/min. Los resultados se muestran en la tabla 3 o 4.

10 (8) Medición de características de ILSS (resistencia al cizallamiento interlaminar) de placa de material compuesto de fibras de carbono:

15 Se procesó la placa de material compuesto de fibras de carbono de 2 mm de grosor obtenida para dar una probeta (longitud de 25,4 mm x anchura de 6,35 mm), y se midió para determinar características de ILSS (resistencia) usando un dispositivo de ensayo universal fabricado por Instron en el que se instaló una plantilla de curvatura de 3 puntos (indentador 3,2 mmR, soporte 1,6 mmR, distancia entre soportes 8 mm) en condiciones de una velocidad de travesía de 1,27 mm/min. Los resultados se muestran en la tabla 3 o 4.

[Tabla 2]

20

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	
Composición de resina	Cantidad combinada (partes)	A-1 (FX-289FA)	16	22	25	22	24	26
		B-1 (jER152)	21	30	30	23	25	29
		B-2 (TX-0911)	34	22	25	22	24	26
		C-1 (DICY15)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
		D-1 (C-301)	38	15	30	30	45	6
		E-1 (jER1032H60)	30	33	30	40	36	30
		F-1 (DCMU99)	5	5	5	5	5	5
		G-1 (jER828)	15	15	15	15	15	15
		G-1 (jER828)	-	-	-	-	-	-
		H-1 (YP-50S)	-	-	-	-	-	-
C <sub>A</sub> [%]		9,6	14,7	14,9	13,4	13,2	18,0	
C <sub>D</sub> [%]		22,8	10,0	17,9	18,2	24,8	4,2	
2,5C <sub>A</sub> + C <sub>D</sub>		46,8	46,8	55,2	51,7	57,9	49,1	
Contenido en fósforo [%]		0,71	1,09	1,10	0,99	0,98	1,33	
Placa de resina	Densidad relativa [g/m <sup>3</sup> ]		1,41	1,33	1,38	1,38	1,43	-
	Resistencia a la flexión [MPa]		148	164	153	152	132	182
	Módulo de flexión [GPa]		5,3	4,5	4,9	5	5,4	4,2
	Elongación durante la carga máxima [%]		3,2	4,5	3,5	3,4	2,6	5,9
	Elongación en la rotura [%]		3,2	4,5	3,5	3,4	2,6	5,9
	G'-Tg de la placa de resina [°C]		147	147	145	151	146	-
	Retardancia de la llama de acuerdo con la norma UL-94V	máx [s]	2	9	4	3	2	6
		total [s]	9	17	18	11	3	12
		Valoración	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[Tabla 3]

		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	
Composición de resina	Cantidad combinada (partes)	A-1 (FX-289FA)	37	40	40	40	55,5	62,5	40	40	40	40
		B-1 (jER152)	-	-	-	-	85	85	-	-	-	-
		B-2 (TX-0911)	81	85	85	85	-	-	85	85	85	85
		C-1 (DICY15)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
		D-1 (C-301)	50	30	50	40	11,1	25	-	-	-	-
		D-2 (C-300GT)	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-
		D-3 (C-305)	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-
		D-4 (CM-450)	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-
		D-5 (C-3250)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
		E-1 (jER1032H60)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		F-1 (DCMU99)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		G-1 (jER828)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		G-1 (jER828)	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 594 928 T3

	H-1 (YP-50S)		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	C <sub>A</sub> [%]		18,4	21,9	19,8	20,8	31,0	31,3	20,8	20,8	20,8	20,8	
	C <sub>D</sub> [%]		24,8	16,4	24,7	20,8	6,2	12,5	20,8	20,8	20,8	20,8	
	2,5C <sub>A</sub> + C <sub>D</sub>		70,7	71,2	74,1	72,7	83,7	90,6	72,7	72,7	72,7	72,7	
	Contenido en fósforo [%]		1,36	1,62	1,46	1,54	2,29	2,31	1,54	1,54	1,54	1,54	
Placa de resina	Densidad relativa [g/m <sup>3</sup> ]		1,43	1,35	1,44	1,42	1,32	1,35	1,40	1,41	1,41	1,41	
	Resistencia a la flexión [MPa]		148	157	143	139	166	151	153	143	120	117	
	Módulo de flexión [GPa]		5,6	4,9	5,2	5,3	4,6	4,8	5,1	5,1	5,1	5,3	
	Elongación durante la carga máxima [%]		2,6	3,5	2,9	2,9	3,9	3,4	3,1	3,0	2,5	2,3	
	Elongación en la rotura [%]		2,6	3,5	2,9	2,9	3,9	3,4	3,1	3,0	2,5	2,3	
	G <sup>*</sup> -T <sub>g</sub> de la placa de resina [°C]		126	130	131	130	113	108	132	133	133	133	
	Retardancia de la llama de acuerdo con la norma UL-94V de la placa de resina de 2 mm	máx [s]		2	1	3	3	2	1	3	3	1	3
		total [s]		4	3	7	6	14	2	12	8	7	14
Valoración		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0		
Producto preim-pregnado	Gramaje de la película de resina [g/m <sup>2</sup> ]		67	-	-	48	48	48	48	48	48	48	
	Gramaje de fibra de carbono [g/m <sup>2</sup> ]		200	-	-	225	225	225	225	225	225	225	
	Contenido en resina [%]		40	-	-	30	30	30	30	30	30	30	
Placa de material compuesto de fibras de carbono	Resistencia a la flexión [MPa]		-	-	-	2010	-	-	1970	1940	1690	1440	
	Módulo de flexión [GPa]		-	-	-	137	-	-	136	134	130	129	
	ILSS [MPa]		-	-	-	96	-	-	103	62	53	52	
	Retardancia de la llama de acuerdo con la norma UL-94V	máx [s]		-	-	-	4	6	4	7	5	5	5
		total [s]		-	-	-	20	24	20	29	21	25	21
	Valoración		-	-	-	V-0							
	Velocidades de generación de calor de acuerdo con la norma FAR25.853 a-1 Parte IV	total [kw·min/m <sup>2</sup> ]		32,9	-	-	-	48,6	34	-	-	-	-
		pico [kw/m <sup>2</sup> ]		77,8	-	-	-	64,6	56,3	-	-	-	-

[Tabla 4]

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	
Composición de resina	Cantidad combinada (partes)	A-1 (FX-289FA)	19,2	19,2	12,8	12,8	6	85	37
		B-1 (jER152)	-	-	-	-	22,25	-	-
		B-2 (TX-0911)	40,8	40,8	27,2	27,2	12,75	85	81
		C-1 (DICY15)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
		D-1 (C-301)	-	15	15	30	35	11	70
		E-1 (jER1032H60)	44,2	44,2	57,8	57,8	50	-	-
		F-1 (DCMU99)	5	5	5	5	5	5	5
		G-1 (jER828)	15	15	15	15	15	15	15
		G-1 (jER828)	-	-	-	-	-	-	4
		H-1 (YP-50S)	-	-	-	-	-	-	2

	C <sub>A</sub> [%]	14,6	13,1	9,1	8,2	3,9	40,8	16,7	
	C <sub>D</sub> [%]	0,0	10,2	10,7	19,3	22,8	5,3	31,6	
	2,5C <sub>A</sub> + C <sub>D</sub>	36,4	42,9	33,5	39,9	32,6	107,2	73,4	
	Contenido en fósforo [%]	1,08	0,97	0,68	0,61	0,29	3,02	1,24	
Placa de resina	Densidad relativa [g/m <sup>2</sup> ]	1,27	1,33	1,33	1,39	-	-	1,49	
	Resistencia a la flexión [MPa]	160	149	153	139	136	152	143	
	Módulo de flexión [GPa]	3,9	4,3	4,2	4,8	5,5	4,4	5,8	
	Elongación durante la carga máxima [%]	4,6	4	4,4	3,3	2,7	3,5	2,4	
	Elongación en la rotura [%]	4,6	4	4,4	3,3	2,7	3,5	2,4	
	G'-Tg de la placa de resina [°C]	151	157	176	176	-	-	127	
	Retardancia de la llama de acuerdo con la norma UL-94V	máx [s]	12	13	15	21	68	2	5
		total [s]	37	48	42	102	174	4	12
Valoración	V-1	V-1	V-1	V-1	no pasa	V-0	V-0		
Producto preimpregnado	Gramaje de la película de resina [g/m <sup>2</sup> ]	-	-	-	-	-	48	67	
	Gramaje de fibra de carbono [g/m <sup>2</sup> ]	-	-	-	-	-	225	200	
	Contenido en resina [%]	-	-	-	-	-	30	40	
Placa de material compuesto de fibras de carbono	Velocidades de generación de calor de acuerdo con la norma FAR25.853 a-1 Parte IV	total [kw·min/m <sup>2</sup> ]	-	-	-	-	-	22,8	
		pico [kw/m <sup>2</sup> ]	-	-	-	-	-	-	62,2

La figura 1 muestra un gráfico que muestra las relaciones entre C<sub>A</sub> y C<sub>D</sub> de las composiciones de resina epoxídica preparadas respectivamente en los ejemplos 1 a 12 y los ejemplos comparativos 1 a 7. El gráfico es un gráfico con C<sub>A</sub> en el eje horizontal y C<sub>D</sub> en el eje vertical. Además, en el gráfico está dibujada la línea recta de 2,5C<sub>A</sub> + C<sub>D</sub> = 45, es decir la línea recta de C<sub>D</sub> = 45-2,5C<sub>A</sub>.

Como se muestra en la figura 1 y los resultados mostrados en las tablas 2 a 4, las placas de resina producidas curando las composiciones de resina epoxídica de los ejemplos 1 a 14 que satisfacen 2,5C<sub>A</sub> + C<sub>D</sub> ≥ 45 (fórmula (1)), 6 ≤ C<sub>A</sub> ≤ 40 (fórmula (2)) y 3 ≤ C<sub>D</sub> ≤ 30 (fórmula (3)) destacaron en cuanto al retardo de la llama y también tenían características mecánicas favorables. Además, las placas de material compuesto de fibras de carbono producidas curando el producto preimpregnado preparado usando las composiciones de resina epoxídica preparadas en los ejemplos 10, 13 y 14 destacaron en cuanto al retardo de la llama y también tenían características mecánicas favorables. Por otro lado, el ejemplo comparativo 1 que no contiene hidróxido de metal (D), los ejemplos comparativos 2 a 4 que no satisfacen la fórmula (1), y el ejemplo comparativo 5 que no satisface las fórmulas (1) y (2) tenían bajo retardo de la llama de la placa de resina. Para el ejemplo comparativo 6 que no satisface la fórmula (2), el retardo de la llama de la placa de resina era favorable; sin embargo, el producto preimpregnado con fibra de carbono no tenía una propiedad de resistencia a caídas adecuada, y no estaba adaptado para la preparación de un material compuesto. Para el ejemplo comparativo 7 que no satisface la fórmula (3), el retardo de la llama de la placa de resina era favorable; sin embargo, no se obtuvo un producto preimpregnado que adoptara la forma apropiada como producto preimpregnado con fibra de carbono, y no estaba adaptado para la preparación de un material compuesto. Además, las placas de material compuesto de fibras de carbono producidas curando productos preimpregnados preparados usando las composiciones de resina epoxídica preparadas en los ejemplos 15 y 16, en los que la mediana del tamaño de partícula del hidróxido de aluminio es de al menos el diámetro de la fibra de refuerzo, destacaron en cuanto al retardo de la llama, pero las características mecánicas se vieron reducidas.

### Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la composición de resina epoxídica o producto preimpregnado usando la composición de resina epoxídica de la presente invención, es posible proporcionar un material compuesto que tenga un excelente retardo de la llama sin contener un retardante de la llama basado en un halógeno, fósforo rojo ni éster de ácido fosfórico.

De acuerdo con el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, es posible lograr tanto retardo de la llama como características mecánicas excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina epoxídica que comprende:

5 una resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) que consiste en un compuesto (a) representado por la siguiente fórmula (a);

una resina epoxi-novolaca (B);

10 un endurecedor (C) para resinas epoxídicas; y

un hidróxido de metal (D),

15 en la que el % de contenido en peso de  $C_A$  de la resina epoxídica modificada que contiene fósforo (A) y el % de contenido en peso de  $C_D$  del hidróxido de metal (D) con respecto a la cantidad total de la composición de la resina epoxídica satisface las siguientes fórmulas (1), (2) y (3),

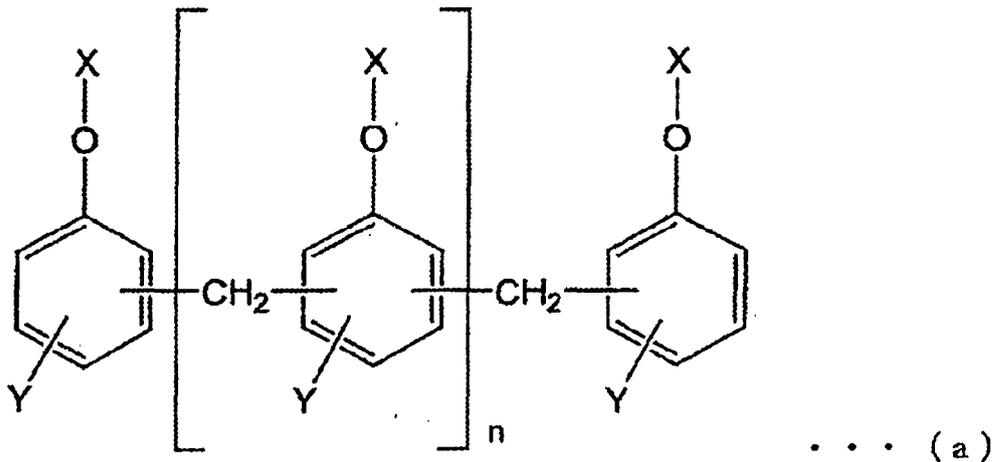
(1)  $2,5C_A + C_D \geq 45$

20 (2)  $6 \leq C_A \leq 40$

(3)  $3 \leq C_D \leq 30$

[Fórmula química 1]

25



en la que n es un número entero de al menos 0,

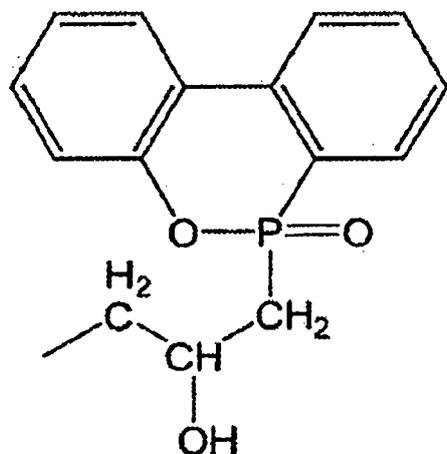
30 X es un grupo representado por la siguiente fórmula (I), (II) o (III), el número (n+2) de X en la fórmula pueden ser iguales o diferentes unos de otros,

con la condición de que al menos un X del número (n+2) de X sea un grupo representado por la fórmula (I) o (II), e

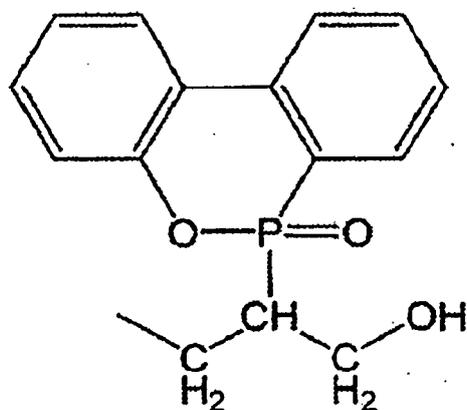
35

Y es -H o  $CH_3$ , y el número (n+2) de Y en la fórmula pueden ser iguales o diferentes unos de otros

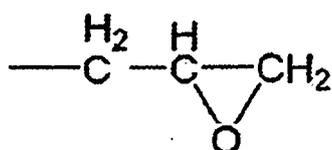
[Fórmula química 2]



... ( I )



... ( I I )



... ( I I I )

- 5 2. Composición de resina epoxídica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una resina epoxídica de trisfenolmetano (E).
3. Composición de resina epoxídica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el hidróxido de metal (D) es un hidróxido de aluminio.
- 10 4. Producto preimpregnado obtenido impregnando la composición de resina epoxídica de acuerdo con la reivindicación 1 en fibras de refuerzo.
- 15 5. Producto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la composición de resina epoxídica comprende además una resina epoxídica de trisfenolmetano (E).
6. Producto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que el hidróxido de metal (D) es un hidróxido de aluminio.
- 20 7. Producto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la mediana del tamaño de partícula del hidróxido de aluminio medida mediante difracción por láser no es mayor que el diámetro de la fibra de refuerzo.
8. Producto preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la composición de resina epoxídica

contiene un compuesto de fósforo.

9. Material compuesto reforzado con fibra obtenido curando el producto preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8.

5

Fig.1

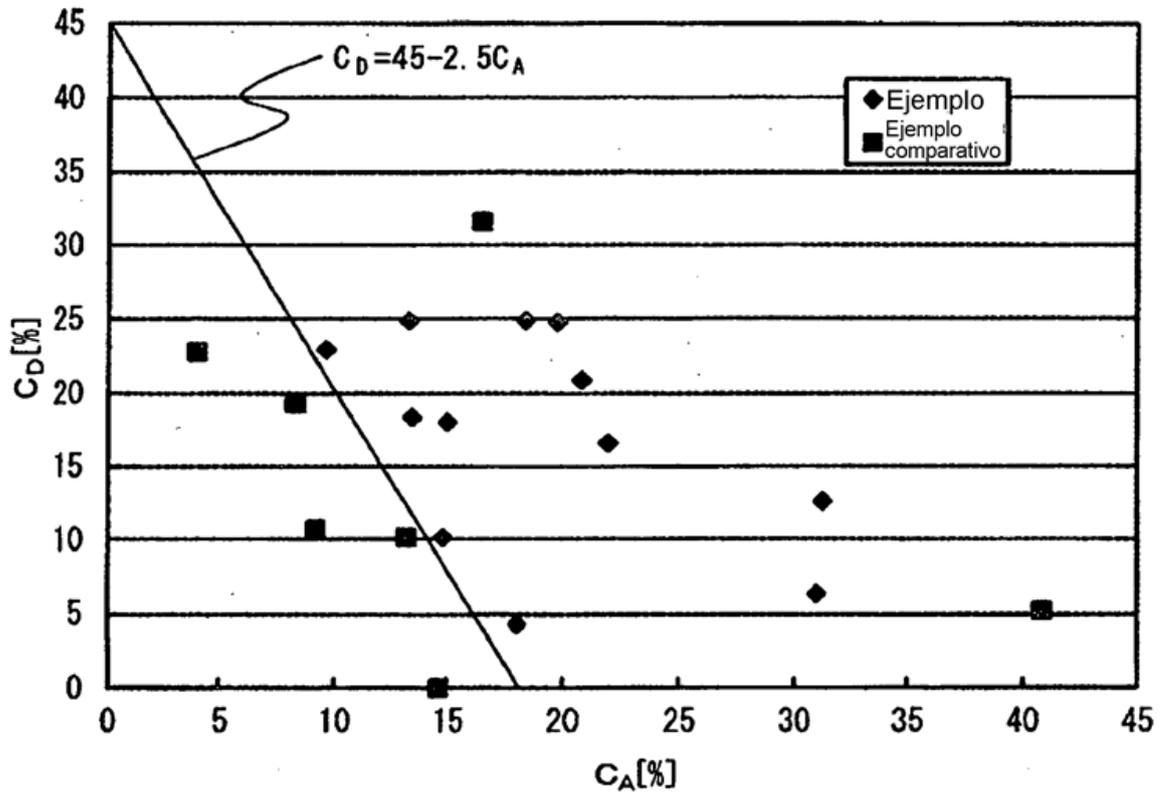


Fig.2

