(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 655 906**

(51) Int. Cl.:

C08L 101/00	(2006.01)
C08J 5/24	(2006.01)
C08K 9/04	(2006.01)
C08L 79/08	(2006.01)
C08L 81/06	(2006.01)
C08K 9/12	(2006.01)
C08L 63/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2010 PCT/JP2010/066425**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11037144**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2010 E 10818817 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2481777**

(54) Título: **Composición de resina termoendurecible, composición de resina termoendurecible para material compuesto reforzado con fibra, prepreg que utiliza el mismo, y panel tipo sándwich en forma de panal**

(30) Prioridad:

25.09.2009 JP 2009221057
05.10.2009 JP 2009231446

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KAWAZOE MASAYUKI;
ITO TOMOHIRO y
IWATA MITSUHIRO

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 655 906 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 termoendurecible, composición de resina termoendurecible para material compuesto reforzado con fibra, prepreg que utiliza el mismo, y panel tipo sándwich en forma de panal

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible, una composición de resina termoendurecible para material compuesto reforzado con fibra, un prepreg que utiliza el mismo, y un panel de tipo sándwich en forma de panal.

ANTECEDENTES

Habitualmente, se han propuesto métodos para cubrir un material de base con un polímero de temperatura de solución crítica inferior (LCST) o un polímero de temperatura de solución crítica superior (UCST) (documentos de patente 1 y 2). De forma adicional, hasta la fecha, el solicitante de la presente solicitud ha propuesto una composición que incluye una resina termoendurecible, una resina termoplástica, un agente de curado, una carga inorgánica, y similares (patente de referencia 3).

Además, es muy importante lograr una alta tenacidad de la resina de matriz y características de flujo de resina para un prepreg autoadhesivo capaz de mejorar la productividad del panel eliminando la necesidad de aplicar un adhesivo de película cuando se fabrica un panel en forma de panal. Por lo tanto, convencionalmente, se han llevado a cabo investigaciones para lograr una alta tenacidad de una resina epoxi utilizando un caucho o un plástico de súper ingeniería (resina termoplástica) (p. ej., ver los documentos de patente 4 a 11).

DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Documentos de patente

Documento de patente 1: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de solicitud PCT) núm. 2003-523441.

Documento de patente 2: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de solicitud PCT) núm. 2005-507760.

Documento de patente 3: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2007-191633.

Documento de patente 4: Documento de publicación internacional núm. WO1999/02586

Documento de patente 5: Documento de publicación internacional núm. WO2005/83002

Documento de patente 6: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2006-328292

Documento de patente 7: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2006-198920

Documento de patente 8: Documento de publicación de solicitud de patente estadounidense núm. 2002/0079052

Documento de patente 9: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de solicitud PCT) núm. 2005-506394

Documento de patente 10: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2006-291218

Documento de patente 11: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2001-31838

SUMARIO

Problema que va a resolver la invención

Sin embargo, los inventores de la presente invención descubrieron que se podía mejorar la tenacidad de un producto curado obtenido a partir de una composición que incluye una resina termoendurecible, una resina termoplástica, un agente de curado, y una carga inorgánica. De forma adicional, los inventores de la presente invención descubrieron que la tenacidad de un producto curado obtenido a partir de una composición que incluye una resina termoendurecible, una carga que tiene una superficie de la misma completamente recubierta con una resina termoplástica, y un agente de curado era baja.

Además, en un sistema formulado utilizando un caucho líquido, no se puede obtener una tenacidad suficientemente alta de la resina epoxi ni siquiera si se añade una gran cantidad porque el peso molecular del propio caucho es bajo. Además, los

inventores de la presente invención descubrieron que es necesario añadir de 40 a 50 partes en peso, o más, de un plástico de ingeniería (resina termoplástica) por 100 partes en peso de una resina epoxi para lograr una expresión suficiente de autoadhesión. Dado que el plástico de ingeniería en la estructura de fase de la resina curada forma una fase continua, en casos en los que la resina curada se expone a un disolvente, esta fase continua de plástico de ingeniería tenderá a ser afectada negativamente por el disolvente y, como resultado, disminuirá la resistencia al disolvente del material compuesto.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de resina termoendurecible con una tenacidad superior.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina termoendurecible (resina epoxi) para obtener un material compuesto reforzado con fibra que se transformará en un producto curado con una tenacidad y resistencia al disolvente superiores.

Medios para resolver el problema:

Como resultado de una investigación diligente para hallar una solución de los objetos descritos anteriormente, los inventores de la presente invención descubrieron que una composición de resina termoendurecible obtenida dispersando una carga adsorbente, en la que una resina termoplástica es adsorbida sobre una carga, en donde la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en negro de carbón y sílice, en una resina termoendurecible; en donde se satisface un coeficiente de adsorción superior a 0 e inferior o igual a 0,8, expresado por una fórmula específica, tiene una tenacidad superior. De ese modo, llegaron a la presente invención.

De forma adicional, los inventores de la presente invención descubrieron una composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra que incluye una resina epoxi A, una resina termoplástica B, una carga adsorbente en la que se adsorbe una resina termoplástica C sobre una carga, y un agente de curado; en donde se satisface un coeficiente de adsorción superior a 0 e inferior o igual a 0,8, definido por una fórmula específica y, la morfología de una forma curada de la misma es tal que al menos la resina epoxi A forma una fase continua y la carga adsorbente se dispersa en al menos esta fase continua. Los inventores de la presente invención descubrieron que esta composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra se transforma en un producto curado que tiene una tenacidad y resistencia al disolvente superiores y, por tanto, llegaron a la presente invención.

De forma específica, la presente invención proporciona las siguientes 1 a 18.

1. Una composición de resina termoendurecible que incluye: una resina termoendurecible y una carga adsorbente en la que una resina termoplástica C se adsorbe sobre una carga, en donde la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en negro de carbón y sílice; en donde se satisface un coeficiente de adsorción superior a 0 e inferior o igual a 0,8, definido por la fórmula 1 siguiente.

Fórmula 1
Coeficiente de adsorción = cantidad (partes en masa) de la resina termoplástica C adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica C / absorción de aceite de DBP (ml / 100 g) de la carga.

2. La composición de resina termoendurecible descrita en 1, en donde la resina termoendurecible incluye al menos una seleccionada del grupo que consiste en resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de poliéster insaturado, y resinas de poliimida y benzoxacina termoendurecibles.
3. La composición de resina termoendurecible descrita en 1 o 2, en donde una forma de la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en esférica, granulada, o irregular.
4. La composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 3,
en donde la resina termoplástica C es al menos una seleccionada del grupo que consiste en polietersulfona, polisulfona, y polieterimida.
5. La composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 4,
en donde la resina termoplástica C tiene un grupo funcional que reacciona con la resina termoendurecible.
6. La composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 5,
en donde una cantidad de la carga adsorbente es de 0,1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa de la resina termoendurecible.
7. La composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 6,
en donde la absorción de aceite de DBP es de 10 a 1.000 ml/100 g.
8. La composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 7,
en donde la carga adsorbente está dispersada en la resina termoendurecible.
9. La composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 8, que además incluye un agente de curado.
10. La composición termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 9, que además incluye una resina termoplástica B.
11. La composición de resina termoendurecible descrita en 10, en donde la resina termoplástica B tiene un grupo funcional que reacciona con la resina termoendurecible.
12. La composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 11,
en donde la resina termoendurecible es una resina epoxi A y, además, incluye una resina termoplástica B y un agente de curado.

13. La composición termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 12, que incluye además una resina sólida D y/o un elastómero que es sólido a temperatura ambiente.
14. Un método de fabricación de la composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 8, que incluye: un proceso de mezclado de resinas en el que una solución que incluye la resina termoendurecible, la resina termoplástica C, y la carga, en donde se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible a una temperatura inferior o igual a una UCST o superior o igual a una LCST, se transforma en una solución mezclada de región en una sola fase a una temperatura superior a la UCST o inferior a la LCST; y
un proceso de adsorción en el que la solución mezclada de resinas se ajusta a una temperatura inferior o igual a la UCST o superior o igual a la LCST, se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible y la solución mezclada de resinas constituye una región en dos fases, y la resina C termoplástica que ha experimentado separación de fases se adsorbe sobre la carga y se transforma en una carga adsorbente.
15. Un método de fabricación de la composición de resina termoendurecible descrita en 9, que incluye: un proceso de mezclado de resinas en el que una solución que incluye una resina termoendurecible, la resina termoplástica C, y la carga, en donde se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible a una temperatura inferior o igual a una UCST o superior o igual a una LCST, se forma en una solución mezclada de región de una sola fase a una temperatura superior a la UCST o inferior a la LCST;
un proceso de adsorción en el que la solución mezclada de resinas se ajusta a una temperatura inferior o igual a la UCST o superior o igual a la LCST, se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible y la solución mezclada de resinas se transforma en una región en dos fases, la resina termoplástica C que ha experimentado separación de fases se adsorbe sobre la carga y se transforma en una carga adsorbente, y se obtiene una mezcla de carga adsorbente que incluye la carga adsorbente; y
un proceso de mezclado de agente de curado en el que se mezclan la mezcla de carga adsorbente y el agente de curado.
16. Una composición de resina termoendurecible para material compuesto reforzado con fibra en donde se utiliza una composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de 1 a 13 o una composición de resina termoendurecible obtenida mediante un método de fabricación de una composición de resina termoendurecible descrita en 14 o 15 para un material compuesto reforzado con fibras.
17. Un prepreg obtenido combinando fibra reforzada y la composición de resina termoendurecible para material compuesto reforzado con fibra descrito en 16.
18. Un panel de tipo sándwich en forma de panal obtenido mediante formación de capas y curado de un núcleo en forma de panal y el prepreg descrito en 17.

EFECTO DE LA INVENCIÓN

La composición de resina termoendurecible de la presente invención tiene una tenacidad superior.

Según el método de fabricación de una composición de resina termoendurecible de la presente invención, se puede obtener una composición de resina termoendurecible que tiene una tenacidad superior.

La composición de resina termoendurecible (resina epoxi) para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención se transforma en un producto curado que tiene una tenacidad y resistencia al disolvente superiores. El prepreg de la presente invención y el panel sándwich en forma de panal de la presente invención tienen una tenacidad y resistencia al disolvente superiores.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las Figs. 1A a 1E son fotografías tomadas de mezclas que contienen fibras adsorbentes obtenidas en los ejemplos, utilizando un microscopio confocal con una lente de objetivo de 10 aumentos.

La Fig. 2 es una vista en perspectiva esquemática que ilustra un ejemplo de un panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención.

La Fig. 3 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente un ejemplo de una sección transversal del panel tipo sándwich en forma de panal, cortado en paralelo con una cara lateral del prisma de un núcleo en forma de panal.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención se describe con mayor detalle a continuación.

Una composición de resina termoendurecible de la presente invención es una composición que incluye:

una resina termoendurecible y una carga adsorbente en la que una resina termoplástica C se adsorbe sobre una carga, en donde la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en negro de carbón y sílice; en donde se satisface un coeficiente de adsorción superior a 0 e inferior o igual a 0,8, definido por la fórmula 1 siguiente.

Fórmula 1
Coeficiente de adsorción = cantidad (partes en masa) de la resina termoplástica C adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica C / absorción de aceite de DBP (ml / 100 g) de la carga.

Obsérvese que cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención o una composición de resina termoendurecible obtenida mediante un método de fabricación de una composición de resina termoendurecible de la presente invención se utiliza para un material compuesto reforzado con fibra, la composición de resina termoendurecible de la presente invención o la composición de resina termoendurecible obtenida mediante el método de fabricación de una composición de resina termoendurecible de la presente invención es una composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención. Además, en la presente memoria, la "composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención" incluye una composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra. Cuando una sustancia relacionada con la composición de resina termoendurecible de la presente invención y una sustancia relacionada con la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención se traslapen en la presente memoria, dicha sustancia se describirá junta tanto para la composición de resina termoendurecible de la presente invención como para la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención.

La resina termoendurecible se describe a continuación.

La resina termoendurecible utilizada en la composición de resina termoendurecible de la presente invención no está especialmente limitada. Los ejemplos de las mismas incluyen resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de poliéster insaturado, resinas de poliimida y benzoxazina termoendurecibles, resinas de poliuretano, y resinas de silicona.

Desde las perspectivas de la obtención de propiedades mecánicas superiores (p. ej., tenacidad), resistencia al calor, y resistencia al disolvente, la resina termoendurecible preferiblemente incluye al menos una seleccionada del grupo que consiste en resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de poliéster insaturado, resinas de poliimida y benzoxacina termoendurecibles.

Las diversas resinas termoendurecibles no están especialmente limitadas, y los ejemplos de las mismas incluyen productos convencionalmente conocidos. Se puede utilizar una sola resina termoendurecible o se puede utilizar una combinación de dos o más resinas termoendurecibles.

La resina epoxi que la composición de resina termoendurecible de la presente invención puede incluir no está especialmente limitada, siempre y cuando sea un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi. Entre los ejemplos de la misma figuran productos convencionalmente conocidos. Entre los ejemplos de la resina epoxi (resina epoxi I) figuran: resinas epoxi de tipo éter glicidílico bifuncionales que incluyen resinas de tipo bifenilo tales como resinas de tipo bisfenol A, bisfenol F, bisfenol A bromado, bisfenol A hidrogenado, bisfenol S, y bisfenol AF; resinas epoxi de tipo poliglicidiléter; resinas epoxi de tipo éster glicidílico obtenidas de un ácido graso sintético tales como tetrahidroftalato de diglicidilo y ácido dimérico; resinas epoxi aromáticas que tienen un grupo glicidilamino tal como N,N,N',N'-tetraglicidil diaminodifenil metano (TGDDM); resinas epoxi alicíclicas; resinas epoxi que tienen un átomo de azufre sobre la cadena principal de resina epoxi; resinas epoxi modificadas con uretano que tienen enlaces uretano; resinas epoxi modificadas con caucho, incluido polibutadieno, caucho de poliacrilonitrilo-butadieno líquido, o caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR).

De estas, desde el punto de vista de la capacidad de procesado y resistencia térmica del producto curado, la resina epoxi incluida en la composición de resina termoendurecible de la presente invención es preferiblemente una resina epoxi de tipo bisfenol A, resina epoxi de tipo bisfenol F, o una resina epoxi de éster glicidílico.

De forma adicional, la resina epoxi que se pueden incluir en la composición de resina termoendurecible de la presente invención se denomina "resina epoxi A", y a continuación se proporciona una descripción de esta resina epoxi A. Una resina epoxi A incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra es sinónimo de una resina epoxi A utilizada en la composición de resina termoendurecible de la presente invención. La resina epoxi A incluida en la composición de resina termoendurecible de la presente invención se denomina "resina epoxi A" en la presente memoria.

La resina epoxi A incluida en la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención no está especialmente limitada, siempre y cuando sea un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi. Entre los ejemplos de la misma figuran productos convencionalmente conocidos.

Desde el punto de vista de la obtención de una facilidad de manipulación y procesado superiores tales como, por ejemplo, impregnabilidad de la resina en fibra reforzada, la resina epoxi A preferiblemente incluye una resina epoxi a-1 que tiene una viscosidad a 25 °C, medida utilizando un viscosímetro de tipo E o de tipo B, de no más de 2.000 MPa.s y, más preferiblemente, que tiene una viscosidad de 100 a 2.000 MPa.s.

Entre los ejemplos de resina epoxi a-1 figuran resinas epoxi de tipo glicidilamina tales como tetraglicidil m-xililendiamina y 1,3-bis(N,N-diglicidil aminometil)ciclohexano; resinas epoxi de tipo aminofenol tales como triglicidil-p-aminofenol y triglicidil-p-aminocresol; resinas epoxi de tipo resorcinol tales como diglicidilresorcinol; y resinas epoxi de tipo éster glicidílico tales como hexahidroftalato diglicidílico y tetrahidroftalato diglicidílico.

De estas, desde el punto de vista de la obtención de una resistencia al calor, tenacidad, y resistencia al disolvente superiores, y de obtener también una facilidad de manipulación y procesado superiores tales como impregnabilidad en fibra reforzada, la resina epoxi a-1 es preferiblemente una resina epoxi de tipo aminofenol o una resina epoxi de tipo resorcinol.

Se puede utilizar una sola resina epoxi a-1 o utilizar una combinación de dos o más resinas epoxi a-1.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, la resina epoxi A puede además incluir una resina epoxi a-2 que tiene una viscosidad a 25 °C superior a 2.000 MPa.s.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, y facilidad de manipulación y procesado superiores tal como, por ejemplo, ningún efecto negativo en la impregnabilidad de la resina en fibra reforzada, la viscosidad a 25 °C de la resina epoxi a-2 es preferiblemente no superior a 10.000 MPa.s.

Los ejemplos de la resina epoxi a-2 son los mismos que los ejemplos anteriormente indicados para la resina epoxi I.

De estas, desde el punto de vista de la capacidad de procesado y resistencia térmica del producto curado, la resina epoxi a-2 es preferiblemente una resina epoxi de tipo bisfenol A o una resina epoxi de tipo bisfenol F.

Se puede utilizar una sola resina epoxi a-2 o utilizar una combinación de dos o más resinas epoxi a-2.

Desde el punto de vista de la obtención de una resistencia térmica, tenacidad, y resistencia al disolvente superiores, y de obtener también una facilidad de manipulación y procesado superiores tales como impregnabilidad de resina en fibra reforzada, una cantidad de resina epoxi a-1 es preferiblemente de 30 a 100 % de masa de la resina epoxi A y, más preferiblemente, es de 50 a 100 partes en masa.

La resina termoplástica C se describe a continuación.

En la presente invención, la resina termoplástica C es una carga adsorbente en la que la resina termoplástica C es adsorbida sobre un filtro. Obsérvese que una resina termoplástica C utilizada en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra corresponde a la resina termoplástica C utilizada en la composición de resina termoendurecible de la presente invención.

La resina termoplástica C utilizada en la composición de resina termoendurecible de la presente invención (sinónimo de la resina termoplástica C utilizada en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) no está especialmente limitada. Los ejemplos de las mismas incluyen polietersulfona, polisulfona, polieterimida, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, óxido de polifenileno, policarbonato, y similares.

De estas, desde el punto de vista de la obtención de propiedades mecánicas superiores (especialmente tenacidad) y un equilibrio excelente entre la resistencia térmica y la resistencia al disolvente, la resina termoplástica C (resina termoplástica B; la resina termoplástica B se describe a continuación) comprende preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en polietersulfona, polisulfona, y polieterimida.

Además, desde el punto de vista de la obtención de propiedades mecánicas superiores, especialmente las propiedades de tenacidad y resistencia al disolvente, la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) preferiblemente tiene un grupo funcional que reacciona con la resina termoendurecible (la resina epoxi A).

Entre los ejemplos del grupo funcional que puede tener la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) figuran grupos hidroxilo, grupos amino, grupos imino, grupos aldehído, grupos carboxilo, grupos epoxi, y grupos isocianato.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores de las propiedades descritas anteriormente, cuando la resina termoendurecible es una resina epoxi (cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención es una composición de resina epoxi; cuando la resina termoendurecible es una resina epoxi y se utiliza la composición para un material compuesto reforzado con fibra, la composición corresponde a la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra), el grupo funcional que tiene la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) es preferiblemente un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo epoxi, o un grupo isocianato.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores de las propiedades descritas anteriormente, cuando la resina termoendurecible es una resina de benzoxacina, el grupo funcional que tiene la resina termoplástica es preferiblemente un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo epoxi, o un grupo isocianato.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) es preferiblemente un polímero que tiene una temperatura de solución crítica superior (UCST) o una temperatura de solución crítica inferior (LCST) en la resina termoendurecible (la resina epoxi A). La UCST o la LCST pueden ser adecuadamente ajustadas en función de los tipos y cantidades de la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) y la resina termoendurecible (la resina epoxi A).

La resina termoplástica C (la resina termoplástica B) que tiene una LCST con respecto a la resina termoendurecible (la resina epoxi A) puede experimentar separación de fases con respecto a la resina termoendurecible (la resina epoxi A) a una temperatura superior o igual a la LCST, tras combinar la resina termoendurecible (la resina epoxi A) y la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) a una temperatura inferior a la LCST.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, la combinación de la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) que tiene una LCST con respecto a la resina termoendurecible y la resina termoendurecible es preferiblemente una combinación de al menos una resina termoplástica seleccionada del grupo que consiste en polietersulfona y polisulfona, y al menos una resina termoendurecible seleccionada del grupo que consiste en una resina epoxi (la resina epoxi A), una resina fenólica, y una resina de benzoxacina. La LCST se puede ajustar a aproximadamente 150 °C en un caso (mostrado en el ejemplo de trabajo I) donde se combinan 30 partes en masa de una resina termoplástica de polietersulfona y 100 partes en masa de una resina termoendurecible epoxi de tipo bisfenol A.

La resina termoplástica C (la resina termoplástica B) que tiene una UCST con respecto a la resina termoendurecible (la resina epoxi A) puede experimentar separación de fases con respecto a la resina termoendurecible (la resina epoxi A) a una temperatura inferior o igual a la UCST, tras combinar la resina termoendurecible (la resina epoxi A) y la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) a una temperatura superior a la UCST.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, la combinación de la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) que tiene una UCST con respecto a la resina termoendurecible y la resina termoendurecible es preferiblemente una combinación de una resina termoplástica tal como polietermida y una resina termoendurecible tal como una resina epoxi (la resina epoxi A). La UCST se puede ajustar a aproximadamente 50 °C en un caso (mostrado en el ejemplo de trabajo I) donde se combinan 15 partes en masa de una resina termoplástica de polieterimida y 100 partes en masa de una resina termoendurecible epoxi de tipo bisfenol A. De forma adicional, la UCST se pueden ajustar a aproximadamente 100 °C en un caso (mostrado en el ejemplo de trabajo II) donde se combinan 30 partes en masa de una resina termoplástica de polieterimida y 100 partes en masa de una resina termoendurecible epoxi de tipo éster glicidílico.

Desde el punto de vista de la obtención de propiedades mecánicas superiores (especialmente tenacidad), excelente equilibrio entre resistencia térmica y resistencia al disolvente, y evitar un aumento innecesario de la viscosidad de la composición de resina, un peso molecular promedio en peso de la resina termoplástica C (la resina termoplástica B) es preferiblemente de 3.000 a 1.000.000 y, más preferiblemente, de 20.000 a 100.000.

Se puede utilizar una sola resina termoplástica C (resina termoplástica B) o una combinación de dos o más resinas termoplásticas C (resinas termoplásticas B).

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, una cantidad de la resina termoplástica C utilizada es preferiblemente una cantidad por 100 partes en masa de una carga donde se satisface un coeficiente de adsorción que es superior a 0 e inferior o igual a 0,8 y, más preferiblemente, de 0,1 a 0,7, definido por la fórmula 1.

A continuación se proporciona una descripción de la carga.

La carga utilizada en la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención es al menos una seleccionada del grupo que consiste en negro de carbón y sílice (p. ej., sílice de pirólisis y sílice húmeda).

Una forma de la carga no está especialmente limitada, y entre los ejemplos figuran formas esféricas, granuladas, y formas irregulares (cargas que tienen una forma irregular o amorfa). Desde el punto de vista de la facilidad de adsorción de la resina termoplástica C, la forma de la carga es preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en esférica, granulada, e irregular.

En la presente invención, desde el punto de vista de la adsorción de una cantidad suficiente de la resina termoplástica C, una absorción de aceite de DBP (absorción de aceite de ftalato de dibutilo) de la carga es preferiblemente de 10 a 1.000 ml/100 g y, más preferiblemente, de 50 a 500 ml/100 g.

Desde el punto de vista de mejorar la adsorción de la resina termoplástica C, un tamaño de partículas primario promedio de la carga es preferiblemente de 5 a 100 nm.

Se puede utilizar una sola carga o una combinación de dos o más cargas.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, una cantidad de la carga utilizada es preferiblemente de 1 a 100 partes en masa y, más preferiblemente, de 1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la resina termoendurecible (la resina epoxi A incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra).

A continuación se proporciona una descripción de la carga adsorbente.

La carga adsorbente incluida en la composición de resina termoendurecible de la presente invención es una carga adsorbente en la que una resina termoplástica es adsorbida sobre una carga. La carga adsorbente incluida en la composición de resina termoendurecible de la presente invención corresponde a una carga adsorbente incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra.

En la presente invención, “adsorción” se refiere a un fenómeno en el que una concentración de la resina termoplástica C (la resina termoplástica C incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) en una interfaz entre la resina termoendurecible (p. ej., la resina epoxi o la resina epoxi A) y la carga supera la concentración en la resina termoendurecible. Son ejemplos de adsorción la fisisorción y la quimisorción. Desde el punto de vista de favorecer la adsorción parcial en la superficie de la carga, la adsorción es preferiblemente fisisorción.

Un ejemplo de una combinación de resina termoplástica C (la resina termoplástica C utilizada en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) y la carga que constituye la carga adsorbente es una combinación de al menos un tipo de resina termoplástica seleccionada del grupo que consiste en polietersulfona, una polietersulfona que tiene un grupo hidroxilo, polisulfona, y polieterimida, y sílice (sílice de pirólisis) o negro de carbón. Se puede utilizar una única carga adsorbente o se puede utilizar una combinación de dos o más cargas adsorbentes.

La composición de resina termoendurecible de la presente invención tiene un coeficiente de adsorción definido por la fórmula 1 que es superior a 0 e inferior o igual a 0,8.

Fórmula 1
Coeficiente de adsorción = cantidad (partes en masa) de la resina termoplástica C adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica C / absorción de aceite de DBP (ml / 100 g) de la carga.

En la presente invención, el “coeficiente de adsorción definido por la fórmula 1” es un valor de una relación del volumen de una resina termoendurecible que 100 partes en masa de una determinada carga ha adsorbido al volumen de DBP que la misma cantidad de la misma carga podría absorber.

Específicamente, la fórmula 1 puede expresarse del siguiente modo:

Fórmula 1 coeficiente de adsorción

$$= \left(\frac{\text{Cantidad de la resina termoplástica C adsorbida en 100 partes en masa de la carga}}{\text{Densidad relativa de la resina termoplástica C}} \right) \div \text{Absorción de aceite DBP de la carga}$$

Un caso en el que el coeficiente de adsorción es igual a 1 indica un estado en el que una superficie de la carga está completamente cubierta por la resina termoplástica C.

Cuando el coeficiente de adsorción es superior a 0 e inferior o igual a 0,8, se trata de un estado en el que la superficie de la carga está parcialmente cubierta por la resina termoplástica C, y la superficie de la carga no está completamente cubierta por la resina termoplástica C. Como resultado, si se utiliza la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención, se puede obtener una resina termoendurecible que tiene una tenacidad superior como producto curado.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, el coeficiente de adsorción es preferiblemente de 0,1 a 0,7 y, más preferiblemente, de 0,2 a 0,6.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, una cantidad de la carga adsorbente es preferiblemente de 0,1 a 100 partes en masa y, más preferiblemente, de 1 a 20 partes en masa por 100 partes en masa de la resina termoendurecible (la resina epoxi A incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra).

Un método de fabricación de la carga adsorbente no está especialmente limitado. Por ejemplo, la carga adsorbente se puede fabricar según un método de fabricación de una composición de resina termoendurecible de la presente invención descrito a continuación.

La composición de resina termoendurecible de la presente invención pueden además incluir una resina termoplástica B, además de la carga adsorbente. Obsérvese que la resina termoplástica B incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra corresponde a una resina termoplástica B que la composición de resina termoendurecible de la presente invención puede además incluir.

La resina termoplástica B (la resina termoplástica B incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra; en la presente memoria, la resina termoplástica B que se puede además incluir se denomina “resina termoplástica B”) que se puede además incluir en la composición de resina termoendurecible no está especialmente limitada. Entre los ejemplos de la misma figuran los productos anteriormente indicados.

Desde el punto de vista de la obtención de una capacidad de procesado de la disolución superior en la resina epoxi A, una forma de la resina termoplástica B que la composición de resina termoendurecible de la presente invención puede además incluir es preferiblemente en forma de partículas. Desde el punto de vista de la obtención de una capacidad de procesado de disolución superior en la resina termoendurecible (p. ej., la resina epoxi o la resina epoxi A), un tamaño de partículas promedio de la resina termoplástica B que la composición de resina termoendurecible de la presente invención puede además incluir es preferiblemente no más de 200 µm.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente la tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente una cantidad de la resina termoplástica B es preferiblemente de 1 a 40 partes en masa por 100 partes en masa de la resina termoendurecible.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, la cantidad de la resina termoplástica B que la composición de resina termoendurecible de la presente invención puede además incluir es preferiblemente de 1 a 40 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 40 partes en masa y, aún más preferiblemente, de 10 a 30 partes en masa por 100 partes en masa de la resina termoendurecible (la resina epoxi A incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra).

La composición de resina termoendurecible de la presente invención pueden además incluir un agente de curado.

El agente de curado que la composición de resina termoendurecible de la presente invención puede además incluir no está especialmente limitado. Entre los ejemplos de la misma figuran productos convencionalmente conocidos.

Entre los ejemplos de agente de curado para resinas epoxi figuran compuestos basados en amina tales como 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, compuestos de imidazol, y tetrametilguanidina; amina con tiourea añadida; poliamida; poliol; polimercaptano; ácido policarboxílico; ácido acético; hidrazida de ácido carboxílico; amina de ácido graso; compuestos de polifenol; resinas novolac; y agentes de curado latentes (p. ej., cetimina y diciandiamida).

Entre los ejemplos de agentes de curado para resinas fenólicas figuran la hexametilentetramina, la metilolmelamina, la metilolurea, y similares.

Se puede utilizar un solo agente de curado o se puede utilizar una combinación de dos o más agentes de curado.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, la cantidad del agente de curado es preferiblemente de 0,5 a 1,2 en peso equivalente y, más preferiblemente, de 0,6 a 1,1 en peso equivalente con respecto a la resina termoendurecible.

La composición de resina termoendurecible de la presente invención puede además incluir una resina sólida D y/o un elastómero que es sólido a temperatura ambiente. La resina sólida D y/o el elastómero que es sólido a temperatura ambiente es(son) sinónimo(s) a lo que se describe a continuación en la presente memoria. La “resina sólida D y/o el elastómero que es sólido a temperatura ambiente” se denomina a veces más adelante en la presente memoria “componente sólido a temperatura ambiente”. Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, una cantidad del componente sólido a temperatura ambiente es preferiblemente de 1 a 20 partes en masa y, más preferiblemente, de 3 a 15 partes en masa por 100 partes en masa de la resina termoendurecible A.

La composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención puede además incluir aditivos, siempre que no se limite la eficacia de la composición de la presente invención. Entre los ejemplos de los aditivos figuran catalizadores de curado tales como trifluoruro de boro/catalizadores de sal de amina, caucho sólido, cargas, agentes antienvejecimiento, disolventes, retardantes de llama, retardantes de reacción, antioxidantes, pigmentos (colorantes), plastificantes, agentes tixotrópicos, absorbentes de UV, tensioactivos (incluidos agentes igualadores), dispersantes, agentes de desecación, promotores de adhesión, y agentes antiestáticos.

A continuación se describe un método de fabricación de la composición de resina termoendurecible de la presente invención.

Un método de fabricación de la composición de resina termoendurecible de la presente invención incluye, por ejemplo:

un proceso de mezclado de resina en el que una solución que incluye la resina termoendurecible (la resina epoxi A), la resina termoplástica C, y la carga, en donde se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible (resina epoxi A) a una temperatura inferior o igual a una UCST o superior o igual a una LCST, se forma en una solución mezclada de región en una sola fase a una temperatura superior a la UCST o inferior a la LCST; y

un proceso de adsorción en el que la solución mezclada de resinas se ajusta a una temperatura inferior o igual a la UCST o superior o igual a la LCST, se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible (resina epoxi A) y la solución mezclada de resinas se transforma en una región en dos fases, y la resina termoplástica C que ha experimentado separación de fases se adsorbe sobre la carga y se transforma en una carga adsorbente.

A continuación se describe el proceso de mezclado de resinas.

El proceso de mezclado de resinas es un proceso en el que una solución que incluye la resina termoendurecible (la resina epoxi A), la resina termoplástica C, y la carga, en donde se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible (resina epoxi A) a una temperatura inferior o igual a una UCST o superior o igual a una LCST, se forma en una solución mezclada de región en una sola fase a una temperatura superior a la UCST o inferior a la LCST.

La resina termoendurecible (la resina epoxi A), la resina termoplástica C, la carga, y la resina termoplástica C que experimenta separación de fases con respecto a la resina termoendurecible a una temperatura inferior o igual a la UCST o superior o igual a la LCST son sinónimas de las anteriomente descritas.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, una cantidad de la carga utilizada en el proceso de mezclado de resina es preferiblemente de 0,1 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 1 a 100 partes en masa y, aún más preferiblemente, de 1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la resina termoendurecible (la resina epoxi A).

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, una cantidad de la resina termoplástica C utilizada en el proceso de mezclado de resinas es preferiblemente una cantidad por 100 partes en masa de la carga donde se satisface un coeficiente de adsorción que es superior a 0 e inferior o igual a 0,8, más preferiblemente de 0,1 a 0,7 y, aún más preferiblemente, de 0,2 a 0,6, definido por la fórmula 1.

La solución mezclada obtenida mediante el proceso de mezclado de resinas incluye la resina termoendurecible (la resina epoxi A), la resina termoplástica C, y la carga, y la resina termoendurecible (la resina epoxi A) y la resina termoplástica C de una región en una sola fase.

Una “región en una sola fase” significa un estado en el que la resina termoendurecible (la resina epoxi A) y la resina termoplástica C son miscibles.

En el proceso de mezclado de resinas, la solución de mezclado se puede obtener, por ejemplo, agitando la resina termoendurecible (la resina epoxi A), la resina termoplástica C, y la carga de 0,5 a 1,5 horas a una temperatura superior a la UCST o inferior a la LCST.

El proceso de adsorción se describe a continuación.

El proceso de adsorción es un proceso en el que la solución mezclada de resinas se ajusta a una temperatura inferior o igual a la UCST o superior o igual a la LCST, se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible (resina epoxi A) y la solución mezclada de resinas se transforma en una región en dos fases, y la resina termoplástica C que ha experimentado separación de fases se adsorbe sobre la carga y se transforma en una carga adsorbente.

La “región en dos fases” se refiere a un estado en el que se produce separación de fases de la solución mezclada de resinas en un componente constituido principalmente por la resina termoendurecible (la resina epoxi A) y un componente constituido principalmente por la resina termoplástica C.

La composición de resina termoendurecible obtenida mediante el proceso de adsorción (denominada “mezcla de carga adsorbente” cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención incluye además el agente de curado) incluye al menos la resina termoendurecible (la resina epoxi A) y la carga de adsorción.

En el proceso de adsorción, la composición de resina termoendurecible (la mezcla de carga adsorbente cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención incluye además el agente de curado; la mezcla que contiene carga adsorbente en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) se

puede obtener, por ejemplo, agitando la solución mezclada durante un período de 1 a 10 horas a una temperatura inferior o igual a la UCST o superior o igual a la LCST.

Cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención incluye además el agente de curado, se proporciona además un proceso de mezclado de agente de curado después del proceso de adsorción en el método de fabricación de la resina termoendurecible. El proceso de mezclado de agente de curado es un proceso en el que se mezclan la mezcla de carga adsorbente obtenida en el proceso de adsorción y el agente de curado.

En el proceso de mezclado del agente de curado, desde el punto de vista de la supresión de la reacción de curado, una temperatura a la que se mezclan la mezcla de carga adsorbente y el agente de curado es preferiblemente una temperatura lo más baja posible.

El método de mezclado de la mezcla de carga adsorbente y el agente de curado no está especialmente limitado.

En el proceso de mezclado del agente de curado, la composición de resina termoendurecible se puede obtener añadiendo el agente de curado a la mezcla de carga adsorbente después de ajustar la temperatura del modo descrito anteriormente y, por ejemplo, agitando durante un período de 0,25 a 0,5 horas.

Cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención además incluye la resina termoplástica B y/o el componente sólido a temperatura ambiente, la resina termoplástica B y/o el componente sólido a temperatura ambiente se puede(n) añadir al sistema después del proceso de adsorción.

Cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención además incluye la resina termoplástica B y/o el componente sólido a temperatura ambiente y el agente de curado, la resina termoplástica B y/o el componente sólido a temperatura ambiente se puede(n) añadir al sistema después del proceso de adsorción y el proceso de mezclado del agente de curado se puede llevar a cabo a continuación.

Además, cuando se utiliza una parte de la resina termoendurecible en el proceso de mezclado de resina, el resto de la resina termoendurecible puede, por ejemplo, añadirse al sistema junto con la resina termoplástica B y/o el componente sólido a temperatura ambiente después del proceso de adsorción.

La composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención pueden ser curada térmicamente. Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, una temperatura cuando se cura la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención es preferiblemente de 120 a 210 °C y, más preferiblemente, de 160 a 200 °C.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad elevada, la morfología (morfología antes del curado o después del curado) de la composición de resina termoendurecible de la presente invención es preferiblemente tal que la carga adsorbente se dispersa en la resina termoendurecible (es decir, un estado en el que la resina termoendurecible forma una fase continua y la carga adsorbente forma una fase dispersa). Cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención además incluye la resina termoplástica B, la resina termoendurecible y la resina termoplástica B pueden formar una fase bicontinua. Cuando la composición de resina termoendurecible de la presente invención además incluye el componente sólido a temperatura ambiente, el componente sólido a temperatura ambiente puede ser dispersado en la resina termoendurecible y/o la resina termoplástica B.

Desde el punto de vista de ser aplicable como material estructural para automóviles y aeronaves, un valor de resistencia a la fractura medido según el método ASTM D5045-99 utilizando el producto curado obtenido tras el curado de la composición de resina termoendurecible de la presente invención es preferiblemente no inferior a 1,2 $MPa \cdot m^{1/2}$ y, más preferiblemente, no inferior a 1,5 $MPa \cdot m^{1/2}$.

Desde el punto de vista de la obtención de una mayor tenacidad, y aumentar la resistencia al despegado (p. ej., la resistencia al despegado después de la autoadhesión entre una placa frontal tal como un prepreg y otro elemento (es decir, un núcleo en forma de panal)), un valor de resistencia a la fractura medido según el método ASTM D5045-99 utilizando el producto curado obtenido después del curado de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra es preferiblemente no inferior a 1,8 $MPa \cdot m^{1/2}$ y, más preferiblemente, no inferior a 2,0 $MPa \cdot m^{1/2}$.

Una viscosidad mínima de la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención, según la medición de viscoelasticidad dinámica a una velocidad de aumento de temperatura de 2 °C/minuto, es preferiblemente de 1 a 100 Pa.s y, más preferiblemente, de 5 a 40 Pa.s. Desde el punto de vista de lograr la expresión de producción y autoadhesión del prepreg, es preferible que la viscosidad mínima según la medición de viscoelasticidad dinámica sea en el intervalo anteriomente descrito. Si es superior o igual a 1 Pa.s, se puede formar una tira excelente y se mejora la autoadhesión. Cuando es inferior o igual a 100 Pa.s, la composición de resina puede ser fácilmente impregnada en la fibra reforzada cuando se fabrica un prepreg, mientras se mantiene la capacidad de conformación de la tira.

Debe observarse que en la presente invención, la viscosidad mínima según la medición dinámica de la viscoelasticidad es un valor mínimo de una viscosidad compleja hallada mediante medición dinámica de la viscoelasticidad, utilizando la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención como muestra, en las siguientes condiciones: velocidad de aumento de temperatura: 2 °C/minuto desde 25 °C a 200 °C; frecuencia: 10 rad/segundo; y deformación: 1 %.

Desde el punto de vista de la obtención de una capacidad de procesado de aplicación superior de películas de resina utilizadas en la fabricación de prepreg, una viscosidad a 50 °C de la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención, según la medición dinámica de la viscoelasticidad a una velocidad de aumento de temperatura de 2 °C/minuto, es preferiblemente inferior o igual a 5.000 Pa.s.

Debe observarse que en la presente invención, la viscosidad a 50 °C según la medición dinámica de la viscoelasticidad es un valor a 50 °C de una viscosidad compleja hallada mediante medición dinámica de la viscoelasticidad, utilizando la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención como muestra, con las siguientes condiciones: velocidad de aumento de temperatura: 2 °C/minuto desde 25 °C a 200 °C; frecuencia: 10 rad/segundo; y deformación: 1 %.

El producto curado de la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención tiene una resistencia al disolvente superior. Entre los ejemplos de disolventes figuran la metiletilcetona y la acetona.

Un ejemplo de un aspecto preferible es uno en el que el producto curado obtenido a partir de la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención no se agrieta incluso después de ser sumergido en el disolvente (es decir, metiletilcetona) a temperatura ambiente.

Ejemplos de usos de la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención incluyen matrices para prepregs, adhesivos, imprimaciones, materiales de sellado, materiales de moldeo, sellantes, materiales de recubrimiento, y similares.

Los adherendos en los que se puede utilizar la composición de resina termoendurecible (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención no están especialmente limitados. Los ejemplos de los mismos incluyen fibras de refuerzo tales como fibra de carbono, fibra de vidrio, y fibra de aramida; plásticos; cauchos; vidrio; cerámica; hormigones; morteros; metales tales como aleaciones de aluminio, aleaciones de titanio, aleaciones de acero inoxidable, y acero; y similares.

La composición de resina termoendurecible de la presente invención o la composición de resina termoendurecible obtenida mediante el método de fabricación de una composición de resina termoendurecible de la presente invención puede, por ejemplo, utilizarse como composición de resina termoendurecible para un material de composición reforzado con fibra para un material compuesto reforzado con fibra.

A continuación se describe una composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra que es un ejemplo de un aspecto de la composición de resina termoendurecible de la presente invención.

La composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra es un compuesto que incluye:
una resina epoxi A, una resina termoplástica B, una carga adsorbente en la que una resina termoplástica C es adsorbida sobre una carga, y un agente de curado, en donde
se satisface un coeficiente de adsorción superior a 0 e inferior o igual a 0,8, definido por la fórmula 1 siguiente, y
la morfología de una forma curada de la misma es tal que al menos la resina epoxi A forma una fase continua y la carga adsorbente se dispersa en al menos esta fase continua.

Fórmula 1
Coeficiente de adsorción = cantidad (partes en masa) de la resina termoplástica C adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica C / absorción de aceite de DBP (ml / 100 g) de la carga.

La composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra se denomina también a continuación en la presente memoria “composición de la presente invención”.

La resina epoxi A se describe a continuación.

La resina epoxi A incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra no está especialmente limitada, siempre y cuando sea un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi. La resina epoxi A es sinónima de la resina epoxi A utilizada como resina termoendurecible en la composición de resina termoendurecible de la presente invención.

La resina termoplástica B se describe a continuación.

La viscosidad y tixotropía de la composición pueden hacerse adecuadas como resultado de la inclusión de la resina termoplástica B en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra y, de ese modo, la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra puede formar una tira excelente, y se puede obtener un prepreg con una autoadhesión superior.

La resina termoplástica B incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra no está especialmente limitado. La resina termoplástica B es la misma que la resina termoplástica B que la composición de resina termoendurecible de la presente invención puede además incluir.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente la tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, una cantidad de la resina termoplástica B es preferiblemente de 5 a 40 partes en masa y, más preferiblemente, de 10 a 30 partes en masa por 100 partes en masa de la resina epoxi A.

A continuación se proporciona una descripción de la carga adsorbente.

Se pueden obtener una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, y se puede conferir tixotropía a la composición, lo que hace que el flujo de la resina sea controlable, debido a la inclusión de la carga adsorbente en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra. De forma adicional, se puede suprimir la cantidad de la resina termoplástica B y se puede obtener la resistencia al disolvente superior.

La carga adsorbente incluida en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra adsorbe la resina termoplástica C sobre la carga. La carga adsorbente es la misma que la carga adsorbente incluida en la composición de resina termoendurecible de la presente invención.

A continuación se proporciona una descripción de la carga.

En la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra, la carga utilizada cuando se obtiene la carga adsorbente no está especialmente limitada. La carga es la misma que la carga utilizada en la composición de resina termoendurecible de la presente invención.

En la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra, la resina termoplástica C utilizada cuando se obtiene la carga adsorbente no está especialmente limitada. Los ejemplos de la misma son los mismos que los indicados para la resina termoplástica B.

Desde el punto de vista de la obtención de propiedades mecánicas superiores (especialmente tenacidad), un equilibrio excelente entre la resistencia térmica y la resistencia al disolvente, y una facilidad de manipulación y procesado superiores, la resina termoplástica B y la resina termoplástica C son preferiblemente la misma. De forma adicional, por las mismas razones, la resina termoplástica B y la resina termoplástica C tienen preferiblemente la misma forma (p. ej., peso molecular y grupo funcional).

En la presente invención, el coeficiente de adsorción definido por la fórmula 1 siguiente es superior a 0 e inferior o igual a 0,8.

Fórmula 1
Coeficiente de adsorción = cantidad (partes en masa) de la resina termoplástica C adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica C / absorción de aceite de DBP (ml / 100 g) de la carga.

En la presente invención, el “coeficiente de adsorción definido por la fórmula 1” es un valor de una relación del volumen de una resina termoendurecible C que 100 partes en masa de una determinada carga ha adsorbido al volumen de DBP que la misma cantidad de la misma carga podría absorber.

Específicamente, la fórmula 1 puede expresarse del siguiente modo:

Fórmula 1 coeficiente de adsorción

$$= \left(\frac{\text{Cantidad de la resina termoplástica C adsorbida en 100 partes en masa de la carga}}{\text{Densidad relativa de la resina termoplástica C}} \right) \div \text{Absorción de aceite DBP de la carga}$$

Un caso en el que el coeficiente de adsorción es igual a 1 indica un estado en el que una superficie de la carga está completamente cubierta por la resina termoplástica C.

Cuando el coeficiente de adsorción es superior a 0 e inferior o igual a 0,8, se trata de un estado en el que la superficie de la carga está parcialmente cubierta por la resina termoplástica C, y la superficie de la carga no está completamente cubierta por la resina termoplástica C. Así, si se utiliza la composición de la resina epoxi para un

material compuesto reforzado con fibra se puede obtener una resina termoendurecible que tiene una tenacidad y una resistencia al disolvente superiores como producto curado.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, el coeficiente de adsorción es preferiblemente de 0,1 a 0,7 y, más preferiblemente, de 0,2 a 0,6.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, y de obtener una tixotropía superior, una cantidad de la resina termoplástica C adsorbida sobre la carga es preferiblemente una cantidad por 100 partes en masa de la carga donde el coeficiente de adsorción es superior a 0 e inferior o igual a 0,8, más preferiblemente de 0,1 a 0,7 y, aún más preferiblemente, de 0,2 a 0,6.

Un método de obtención de la carga adsorbente no está especialmente limitado. Por ejemplo, la carga adsorbente se puede obtener mezclando la resina epoxi A (resina termoendurecible), la resina termoplástica C que tiene una LCST con respecto a la resina epoxi A, y la carga; combinando la resina epoxi A y la resina termoplástica C a una temperatura inferior a la LCST; y, después, produciéndose separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina epoxi A a una temperatura superior o igual a LCST; y adsorbiéndose la resina termoplástica C separada sobre la carga.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, la combinación de resina termoplástica C que tiene una LCST con respecto a la resina epoxi A y a la resina epoxi A es preferiblemente una combinación de al menos un tipo de resina termoplástica seleccionada del grupo que consiste en polietersulfona y polisulfona, y la resina epoxi A. La LCST se puede ajustar a una temperatura de aproximadamente 170 °C en un caso (Ejemplo de Trabajo III) donde se combina una cantidad de 10 a 25 partes en masa de una resina termoplástica de polietersulfona C-1 y 70 partes en masa de una resina termoendurecible epoxi trifuncional de tipo para-aminofenol a-1-1.

El agente de curado se describe a continuación.

El agente de curado incluido en la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra no está especialmente limitado, siempre y cuando se pueda utilizar para resinas epoxi. Entre los ejemplos de la misma figuran productos convencionalmente conocidos. El agente de curado es sinónimo del agente de curado que la composición de resina termoendurecible de la presente invención puede además incluir.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre las propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, una cantidad del agente de curado es preferiblemente de 0,5 a 1,2 en peso equivalente y, más preferiblemente, de 0,6 a 1,1 en peso equivalente con respecto a la resina epoxi A (sin embargo, cuando la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra además comprende una resina epoxi d-1 como una resina sólida D, un peso total de la resina epoxi A y la resina epoxi d-1).

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra puede además incluir una resina sólida D y/o un elastómero que es sólido a temperatura ambiente.

Es suficiente con que la resina sólida D sea una resina que tenga una elevada afinidad con al menos la resina epoxi A, y puede ser una resina termoendurecible o una resina termoplástica. Además, se puede utilizar una combinación de una resina termoendurecible y una resina termoplástica.

Un peso molecular de la resina sólida D es preferiblemente de 3.000 a 500.000. Si el peso molecular está en el intervalo de 3.000 a 500.000, la resina sólida D se puede fundir totalmente y, como resultado, se puede disolver uniformemente cuando se cura la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra. Además, la tenacidad de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra se puede mejorar de forma adicional gracias a que la resina sólida D está dispersada de forma uniforme. Debe observarse que, en la presente invención, el “peso molecular” es un peso molecular promedio en peso expresado como un peso molecular de poliestireno, que se determina mediante cromatografía de filtración en gel (GPC).

Entre los ejemplos de resina termoendurecible utilizada como la resina sólida D figuran la resina epoxi d-1, resinas de maleimida, resinas de cianato, y resinas que tienen estructuras de envoltura de núcleo. De estas, desde el punto de vista de la obtención de una capacidad de procesado de mezclado superior con la resina epoxi A, la resina epoxi d-1 es más preferible.

La resina epoxi d-1 no está especialmente limitada, siempre y cuando sea un compuesto que tenga dos o más grupos epoxi. Entre los ejemplos de las mismas figuran resinas epoxi de tipo bisfenol A, resinas epoxi de tipo bisfenol F, resinas epoxi de tipo novolac fenol, resinas epoxi de tipo novolac cresol, resinas epoxi basadas en esqueleto de diciclopentadieno, y resinas epoxi basadas en esqueleto de naftaleno.

De estas, desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, son preferibles las resinas epoxi de tipo bisfenol A y las resinas epoxi de tipo bisfenol F.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad superior, la resina epoxi d-1 es preferiblemente una resina epoxi de alto peso molecular y, más preferiblemente, es una resina epoxi que tiene un peso molecular promedio en peso de 3.000 a 20.000. Dado que es sencillo obtener partículas finas según un método de machacado por impacto o similar, y es fácil disolver las partículas en un proceso de mezclado en caliente cuando se produce la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra, es preferible que el peso molecular promedio en peso esté dentro del intervalo de 3.000 a 20.000.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, un peso equivalente epoxídico de la resina epoxi d-1 es preferiblemente de 1.000 a 5.000 g/eq y, más preferiblemente, de 1.500 a 4.500 g/eq.

Además, cuando la resina epoxi d-1 es una resina epoxi de tipo bisfenol A o una resina epoxi de tipo bisfenol F, desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, un peso equivalente epoxídico de la resina epoxi de tipo bisfenol A o de la resina epoxi de tipo bisfenol F es preferiblemente de 1.000 a 5.000 g/eq y, más preferiblemente, de 1.500 a 4.500 g/eq.

Dado que la tenacidad aumentará, es preferible que el peso equivalente epoxídico sea superior o igual a 1.000 g/eq. Dado que la resistencia química será excelente, es preferible que el peso equivalente epoxídico sea inferior o igual a 5.000 g/eq.

Entre los ejemplos de la resina epoxi d-1 figuran resinas epoxi basadas en esqueleto fenoxi que tienen un grupo epoxi en un extremo molecular. Puede aumentarse la afinidad por la resina epoxi A si la resina epoxi basada en un esqueleto fenoxi tiene un grupo epoxi en el extremo molecular.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad superior, aumentar la afinidad por la resina epoxi A, y aumentar el punto de ablandamiento, la resina epoxi basada en esqueleto fenoxi se obtiene preferiblemente utilizando al menos uno seleccionado del grupo que consiste en resinas epoxi de tipo bisfenol A y resinas epoxi de tipo bisfenol F.

Un peso molecular promedio en peso de la resina epoxi basada en esqueleto fenoxi es preferiblemente de 20.000 a 100.000 y, más preferiblemente, de 40.000 a 80.000. Dado que es sencillo obtener partículas finas según un método de machacado por impacto o similar, y es fácil disolver las partículas en un proceso de mezclado en caliente cuando se produce la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra, es preferible que el peso molecular promedio en peso de la resina epoxi basada en esqueleto fenoxi esté en el intervalo descrito anteriormente.

De forma adicional, un peso equivalente epoxídico de la resina epoxi basada en esqueleto fenoxi es preferiblemente de 5.000 a 30.000 g/eq y más preferiblemente de 6.000 a 20.000 g/eq. Cuando el peso equivalente epoxídico se ajusta de modo que sea superior o igual a 5.000 g/eq, la resina epoxi basada en esqueleto fenoxi no será completamente miscible con la resina epoxi A tras el curado térmico, y será posible formar una fase en dispersión en la fase continua de la resina epoxi A tras el curado. Cuando el peso equivalente epoxídico se ajusta de modo que sea inferior o igual a 30.000 g/eq, la resina epoxi basada en esqueleto fenoxi se puede disolver fácilmente cuando se mezcla en caliente con la resina epoxi A.

La resina termoplástica utilizada como la resina sólida D no está especialmente limitada. Por ejemplo, desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad superior, es preferible una resina termoplástica que tiene un grupo funcional reactivo sobre un extremo molecular, que reacciona con la resina epoxi A.

Un ejemplo de un aspecto preferible es uno en el que una forma de la resina sólida D es en forma de partículas ya que la resina sólida D se disolverá completamente en la resina epoxi A cuando se mezcle en caliente.

Un tamaño de partículas promedio de la resina sólida D es preferiblemente no superior a 100 µm y, aún más preferiblemente, de 5 a 100 µm. Cuando el tamaño de partículas promedio de la resina sólida D esté en el intervalo descrito anteriormente, la resina sólida D se disolverá fácilmente en la resina epoxi A cuando se alcance una temperatura predeterminada en un proceso de mezclado en caliente. Por tanto, la viscosidad de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra se puede ajustar de forma adecuada, la resina sólida D se puede dispersar en la fase de la resina epoxi A, y la tenacidad del producto curado se puede aumentar de forma adicional.

Se puede utilizar una única resina sólida D o se puede utilizar una combinación de dos o más resinas sólidas D.

Un método de obtención de la resina sólida D no está especialmente limitado. Entre los ejemplos de la misma figuran métodos convencionalmente conocidos.

El elastómero no está especialmente limitado, y entre los ejemplos del mismo figuran elastómeros de silicona.

Desde el punto de vista de la obtención de una capacidad de dispersión superior, un ejemplo de un aspecto preferible es uno en el que una forma del elastómero es en forma de partículas. Un tamaño de partículas promedio del elastómero es preferiblemente no superior a 100 µm y más preferiblemente de 0,1 a 100 µm.

Se puede utilizar un único elastómero o se puede utilizar una combinación de dos o más elastómeros. Un método de obtención del elastómero no está especialmente limitado. Entre los ejemplos del mismo figuran métodos convencionalmente conocidos.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, una cantidad del componente sólido a temperatura ambiente es preferiblemente de 1 a 20 partes en masa y, más preferiblemente, de 3 a 15 partes en masa por 100 partes en masa de la resina epoxi A.

A continuación se describe un método de fabricación de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra.

La carga adsorbente incluida en la composición de la presente invención se puede aplicar a un objeto en un estado en el que la resina termoplástica C (resina que tiene tenacidad) se deposita previamente sobre la carga o, de forma alternativa, se puede utilizar una técnica en la que la resina termoplástica C es adsorbida alrededor de la carga mediante separación de fases de resina cuando se formula o cura.

Un ejemplo de un método de fabricación de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra es, por ejemplo, un método que incluye: un proceso de mezclado de resinas en el que una solución que incluye la resina epoxi A, la resina termoplástica C, y la carga, en donde se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina epoxi A a una temperatura inferior o igual a una UCST o superior o igual a una LCST, se forma en una solución mezclada de región en una sola fase a una temperatura superior a la UCST o inferior a la LCST;

un proceso de adsorción en el que la solución mezclada de resinas se ajusta a una temperatura inferior o igual a la UCST o superior o igual a la LCST, se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina epoxi A y la solución mezclada de resinas se transforma en una región en dos fases, la resina termoplástica C que ha experimentado separación de fases se adsorbe sobre la carga y se transforma en una carga adsorbente, y se obtiene una mezcla que contiene carga adsorbente que incluye la carga adsorbente;

un proceso de adición de resina termoplástica B en el que se añade una resina termoplástica B a la mezcla que contiene carga adsorbente; y

un proceso de mezclado de agente de curado en el que se mezclan la mezcla que contiene carga adsorbente y el agente de curado, después del proceso de adición de la resina termoplástica B.

Cuando la composición de la resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra incluye además el componente sólido a temperatura ambiente, el componente sólido a temperatura ambiente se puede añadir al sistema en el proceso de adición de la resina termoplástica B. Además, cuando se utiliza una parte de la resina epoxi A en el proceso de mezclado de resina, el resto de la resina epoxi A se puede añadir al sistema junto con el componente sólido a temperatura ambiente en el proceso de adición de la resina termoplástica B.

El proceso de mezclado de la resina es sinónimo del proceso de mezclado de resina en el método de fabricación de una composición de resina termoendurecible de la presente invención. El proceso de adsorción es sinónimo del proceso de adsorción en el método de fabricación de una composición de resina termoendurecible de la presente invención.

El proceso de adición de la resina termoplástica B se describe a continuación.

El proceso de adición de la resina termoplástica B es un proceso en el que se añade la resina termoplástica B a la mezcla que contiene carga adsorbente en el proceso de adsorción. La resina termoplástica B utilizada es sinónima de la anteriomente descrita. Una temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de adición de la resina termoplástica B no está particularmente limitada, y son ejemplos de la misma un intervalo de 70 a 120 °C.

El proceso de mezclado del agente de curado se describe a continuación.

El proceso de mezclado del agente de curado es un proceso en el que se mezclan la mezcla de carga adsorbente y el agente de curado, después del proceso de adición de la resina termoplástica B. En el proceso de mezclado del agente de curado, desde el punto de vista de la supresión de la reacción de curado, una temperatura a la que se mezclan la mezcla de carga adsorbente y el agente de curado es preferiblemente una temperatura lo más baja posible. El método de mezclado de la mezcla de carga adsorbente y el agente de curado no está especialmente limitado. En el proceso de mezclado del agente de curado, la composición de resina termoendurecible se puede obtener añadiendo el agente de curado a la mezcla de carga adsorbente después de ajustar la temperatura del modo descrito anteriormente, agitando de 0,25 a 0,5 horas.

La morfología de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra después del curado es tal que al menos la resina epoxi A puede formar una fase continua, y la carga adsorbente se puede dispersar en al menos la fase continua de la resina epoxi A. De forma adicional, la resina epoxi A y la resina termoplástica B pueden formar una fase bicontinua.

La carga adsorbente forma una fase de dispersión fina en al menos la fase continua de la resina epoxi A y, como resultado, se puede dispersar la concentración de esfuerzo en la fase de la resina epoxi A y se puede aumentar la tenacidad. Dado que se aumenta la tenacidad de la composición, aumenta la resistencia de la tira y, por tanto, se puede mejorar la fuerza autoadhesiva del prepreg. Obsérvese que basta con dispersar la carga adsorbente en al menos la fase continua de la resina epoxi A, y se puede dispersar en la fase continua de la resina termoplástica B.

Desde el punto de vista de la obtención de una resistencia al disolvente superior, un ejemplo de un aspecto preferible es uno en el que la morfología es tal que solo la resina termoplástica B no forma una fase continua (es decir, no se invierte la morfología de estructura de mar-isla de la misma).

Cuando la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra incluye la resina sólida D y/o el elastómero, después del curado de la composición, la morfología del producto curado obtenido es tal que al menos la resina epoxi A puede formar una fase continua, y la carga adsorbente y la resina sólida D y/o el elastómero se pueden dispersar en al menos la fase continua de la resina epoxi A. De forma adicional, la resina epoxi A y la resina termoplástica B pueden formar una fase bicontinua.

La resina sólida D y/o el elastómero forma(n) una fase de dispersión fina en al menos la fase continua de la resina epoxi A y, como resultado, se puede dispersar la concentración de esfuerzo en la fase de la resina epoxi A y la tenacidad se puede aumentar de forma adicional. Dado que se aumenta de forma adicional la tenacidad de la composición, mejora la resistencia de la tira y, por tanto, se puede mejorar la fuerza autoadhesiva del prepreg. Obsérvese que basta con dispersar la resina sólida D y/o el elastómero en al menos la fase continua de la resina epoxi A, y se puede dispersar en la fase continua de la resina termoplástica B.

Desde el punto de vista de la obtención de una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, en el producto curado obtenido después del curado de la composición, el tamaño de partículas promedio de la resina sólida D o el elastómero (como dominio) es preferiblemente de 0,05 a 2 µm y, más preferiblemente, de 0,1 a 0,5 µm.

Cuando la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra se combina, como resina de matriz, con fibra reforzada, se puede obtener un prepreg que tiene una tenacidad y resistencia al disolvente superiores puesto que la composición de la resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra se transforma en un producto curado que tiene una tenacidad y resistencia al disolvente superiores. De forma adicional, se forma fácilmente una tira adecuada y un prepreg que tiene propiedades de alta autoadherencia puesto que se utiliza la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra.

A continuación, se describirá el prepreg de la presente invención.

El prepreg de la presente invención se obtiene combinando la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención y fibra reforzada. La composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención utiliza la composición de resina termoendurecible de la presente invención o la composición de resina termoendurecible obtenida mediante el método de fabricación de una composición de resina termoendurecible de la presente invención para un material compuesto reforzado con fibra.

Específicamente, el prepreg de la presente invención se obtiene impregnando fibra reforzada con la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención. La composición de uso en matriz utilizada en el prepreg de la presente invención no está especialmente limitada, siempre y cuando sea la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención.

La fibra reforzada utilizada en el prepreg de la presente invención no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen productos convencionalmente conocidos. De estos, desde el punto de vista de la resistencia, la fibra reforzada es preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en fibra de carbono, fibra de vidrio, y fibra de aramida y, más preferiblemente, es fibra de carbono.

Los ejemplos de la fibra de aramida incluyen fibras de Kevlar.

La forma de la fibra no está especialmente limitada, y son ejemplos de la misma mecha, material no tejido, material tejido, tul, y similares. Aunque el valor óptimo varía en función de la forma y su uso, la densidad de la fibra en el caso, por ejemplo, de un tejido de fibra de carbón es preferiblemente de 150 a 400 g/m^2.

Entre los ejemplos de fibras comerciales figuran Carbon Fiber T-300 (fabricado por Toray Industries Inc.) y Carbon Fiber HTA (fabricado por Toho Rayon Co., Ltd.).

Un método de fabricación del prepreg de la presente invención no está especialmente limitado. Ejemplos de estos métodos incluyen métodos en húmedo en los que se utiliza un disolvente y métodos de masa fundida (métodos sin disolvente). Desde el punto de vista de poder reducir el tiempo de secado, una cantidad del disolvente utilizado es preferiblemente de 80 a 200 partes en masa por 100 partes en masa del contenido en sólidos de la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención.

Desde el punto de vista de la obtención de un equilibrio excelente entre propiedades mecánicas (especialmente tenacidad), resistencia térmica, y resistencia al disolvente, un contenido de la resina de matriz en el prepreg de la presente invención es preferiblemente de 30 a 60 % en masa del prepreg.

Los métodos de uso del prepreg de la presente invención no están especialmente limitados, y entre los ejemplos de estos figuran métodos en los que el prepreg de la presente invención se cura tal cual, y métodos en los que el prepreg de la presente invención es semicurado y posteriormente curado. Las condiciones cuando se cura son las mismas que se han descrito anteriormente.

El uso del prepreg de la presente invención no está especialmente limitado. Por ejemplo, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra convencionalmente conocido curando el prepreg de la presente invención. Ejemplos específicos de usos incluyen componentes de aeronaves (p. ej., carenas, aletas, bordes anteriores, suelos paneles, hélices, fuselajes, y similares); componentes de vehículos de dos ruedas (p. ej., bastidores de ciclomotor, colines, guardabarros, y similares); componentes de automóviles (p. ej., puertas, capós, portones traseros, protectores laterales, paneles laterales, guardabarros, componentes absorbentes de energía, tapas de maleteros, techos duros, cubiertas de espejos laterales, alerones, difusores, portaesquís, cubiertas de cilindros de motor, tapas de motor, armazones, alerones de aire, ejes de transmisión y similares); enchapado exterior de vehículos (p. ej., partes delanteras de coche, techumbres, paneles laterales, puertas, cubiertas de plataformas de camión, faldones laterales, y similares); componentes de ferrocarril (p. ej., portaequipajes, asientos, y similares); componentes aeronáuticos (p. ej., faldones laterales y similares montados sobre vehículos automóviles y rígidos tales como elementos de diseño interior, paneles interiores, paneles exteriores, techos, y suelos de alas de camiones, y similares); uso como carcasas (p. ej., portátiles, teléfonos móviles, y similares); usos médicos (p. ej., cartuchos de rayos x, tableros de mesas, y similares); usos para productos de audio (p. ej., paneles de altavoz planos, conos de altavoz, y similares); usos en artículos de deporte (p. ej., cabezales de palos de golf, máscaras para la cara, tablas de *snowboard*, tablas de surf, protectores, y similares); y usos industriales generales (p. ej., muelles planos, palas de molinos, y elevadores (paneles de compartimentos, puertas).

De forma adicional, un material compuesto reforzado con fibra puede fabricarse mediante estratificación del prepreg de la presente invención y otro elemento (p. ej., un núcleo de panal). Entre los ejemplos del material compuesto reforzado con fibra que se puede fabricar mediante estratificación del prepreg de la presente invención y otro elemento figuran paneles de tipo sándwich en forma de panal.

Como resultado del uso de la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención, el prepreg de la presente invención tiene una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, tiene una alta fuerza autoadhesiva, puede formar una tira que tiene una resistencia superior, y presenta una adhesión, caída, productividad, y capacidad de procesado superiores.

De forma adicional, el material compuesto reforzado con fibra que se puede obtener a partir del prepreg de la presente invención tiene una tenacidad y resistencia al disolvente superiores, se puede adherir a otro elemento sin utilizar un adhesivo, tiene una suavidad del prepreg superior, y tiene un aspecto y propiedades de superficie superiores en las que la porosidad (irregularidad de la superficie) es mínima.

A continuación, se describirá el panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención.

El panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención se obtiene laminando y curando un núcleo en forma de panal y el prepreg de la presente invención.

El prepreg utilizado en el panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención no está especialmente limitado, siempre y cuando sea el prepreg de la presente invención. El prepreg utilizado en el panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención tiene una adhesión superior y, por tanto, se puede adherir al núcleo en forma de panal sin utilizar un adhesivo, y puede formar una tira que tiene una alta resistencia.

De forma adicional, el núcleo de panal utilizado en el panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención no está especialmente limitado. Entre los ejemplos de los mismos figuran al menos uno seleccionado del grupo que consiste en panales de aramida, panales de aluminio, panales de papel, y panales de vidrio.

Un tamaño del cuerpo estructural de columna hexagonal del núcleo en forma de panal de abeja no está especialmente limitado pero, desde el punto de vista de la resistencia y reducción del peso, una longitud del tamaño de celda del núcleo de panal es, preferiblemente, de 1/8 a 3/8 pulgadas.

Un método de producción del panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención no está especialmente limitado.

Un ejemplo de un método de obtención del panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención se describe a continuación en referencia a los dibujos que se adjuntan.

La Fig. 2 es una vista en perspectiva esquemática que ilustra un ejemplo de un panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención.

La Fig. 3 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente un ejemplo de una sección transversal del panel tipo sándwich en forma de panal, cortado en paralelo con una cara lateral del prisma de un núcleo en forma de panal. La parte a en la Fig. 3 es un panel tipo sándwich en forma de panal adherido a un prepreg formado utilizando una composición de resina convencional para láminas de prepreg. La parte b en la Fig. 3 es un ejemplo del panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención.

En la Fig. 2, se obtiene un panel 1 tipo sándwich en forma de panal adhiriendo un prepreg 10 a un núcleo 11 en forma de panal. Más específicamente, el panel 1 tipo sándwich en forma de panal se puede fabricar uniendo el prepreg 10 formado utilizando la composición de la presente invención a uno o ambos extremos 12 (no se ilustra un ejemplo donde se una a ambos extremos) del núcleo 11 en forma de panal con una estructura de tipo panal; y curando térmicamente utilizando un autoclave o un equipo similar realizando una unión de contacto de ambos extremos.

En la Fig. 3, cuando se usa un prepreg en el que se ha utilizado una composición convencional como composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra, como se ilustra en la parte a en la Fig. 3, aun si el prepreg 10 y el núcleo 11 en forma de panal se unen de forma uniforme, cuando se realiza el curado térmico, toda la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra cae a una parte 13’ de cara inferior, lo que puede hacer que no se forme la tira sobre una parte de cara superior (no ilustrada), o que aparezca una separación 13 en la cara adhesiva parcialmente entre el prepreg 10 y el núcleo 11 en forma de panal.

Por el contrario, cuando se utiliza la composición de la presente invención, tal como se ilustra en la parte b de la Fig. 3, la unión entre el prepreg 10 y el núcleo 11 en forma de panal es completa y, además, se puede mantener una cantidad adecuada de la composición en el prepreg dado que la composición no desaloja el prepreg como resultado de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra que fluye fuera del prepreg en exceso.

Por lo tanto, el curado puede llevarse a cabo de forma completa manteniendo al mismo tiempo una forma adecuada de una tira 14 de la parte superior. De forma adicional, incluso sobre la cara inferior, cuando se produce una reducción en la viscosidad, se puede formar una tira 14' de la parte inferior debido a la tensión superficial, y el curado se puede completar reteniéndose al mismo tiempo en cantidad suficiente la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra.

Desde el punto de vista de la resistencia térmica del producto curado, una temperatura de calentamiento mientras se une el prepreg 10 al núcleo 11 en forma de panal es preferiblemente de 160 a 200 °C y, más preferiblemente, de 170 a 190 °C.

Las condiciones de curado cuando se une el prepreg 10 al núcleo 11 en forma de panel son las siguientes: velocidad de disminución de la temperatura: de 2 a 5 °C/minuto; presión: de 2,5 a 4,0 kg/cm^2. Un ejemplo de un aspecto preferido es un método en el que la temperatura se aumenta de 150 a 185 °C, después se mantiene este estado de 150 a 185 °C de 1 a 2 horas y, a continuación, la temperatura se disminuye a una velocidad de 2 a 5 °C/minuto a temperatura ambiente.

El panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención se puede fabricar según dicho método.

El panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención tiene una capacidad de conformación de tira, resistencia de la tira, resistencia mecánica, y capacidad de procesado superiores.

El panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención puede, por ejemplo, utilizarse como material de construcción para automóviles y aeronaves.

EJEMPLOS

Ejemplos de composición de resina termoendurecible de la presente invención

La presente invención (composición de resina termoendurecible de la presente invención) se describe a continuación detalladamente usando ejemplos, pero la presente invención no se limita a dichos ejemplos.

Evaluación

Cada una de las composiciones obtenidas del modo descrito a continuación fueron evaluadas para determinar su coeficiente de adsorción de fórmula 1, tenacidad de la resina curada, y resistencia al disolvente según los siguientes métodos. Los resultados de las mismas se muestran en las tablas 1 y 2.

1. Coeficiente de adsorción

Se obtuvo un sedimento sometiendo 20 g de la mezcla que contenía carga adsorbente, obtenida como se describe a continuación, para separar utilizando un dispositivo de tipo centrífuga a una velocidad de 19.000 (rpm) durante una hora.

A continuación, se extrajo la carga adsorbente eliminando el componente de resina termoendurecible incluido en el sedimento separado mediante lavado con metiletilcetona (MEK). Las cantidades de la carga adsorbente extraída de 20 g de la mezcla que contenía carga adsorbente se muestran en la tabla 1 y en la tabla 2.

La carga adsorbente extraída se analizó utilizando un dispositivo termogravimétrico (TGA), y se determinaron el peso del componente de resina termoplástica (W_{TP}) y el peso de la carga (W_F) en la carga adsorbente. El peso del componente de resina termoplástica (W_{TP}) y el peso de la carga en (W_F) en la carga adsorbente obtenida se muestran en la tabla 1 y la tabla 2. De forma adicional, los coeficientes de adsorción de las cargas adsorbentes de los ejemplos se calcularon utilizando la fórmula 2 siguiente. Los coeficientes de adsorción de las cargas adsorbentes de los ejemplos se muestran en la tabla 1 y la tabla 2.

Fórmula 2
Coeficiente de adsorción
= Cantidad de la resina termoplástica adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica / absorción de aceite de DBP de la carga.

$$= \frac{\frac{100}{W_F} \times W_{TP}}{Ca_{TP}} \div DBP$$

En la fórmula 2, W_{TP} es el peso (g) del componente de resina termoplástica en la carga adsorbente; Ca_{TP} es la densidad relativa de la resina termoplástica; W_{TP} es el peso (g) de la carga en la carga adsorbente; y DBP es la adsorción de aceite de DBP (ml/100 g) de la carga.

2. Tenacidad de la resina curada (K_{1C})

Cada una de las composiciones obtenidas del modo descrito a continuación se dispusieron a modo de sándwich en moldes y se pusieron en una estufa programable. La temperatura se aumentó de 70 °C a 200 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 2 °C/minuto. A continuación, se curó cada una de las composiciones durante dos horas a 200 °C. De ese modo, se fabricaron productos curados que tenían un espesor de 7 mm.

Los valores de resistencia a la fractura (factor de intensidad de esfuerzo, unidad: $MPa \cdot m^{1/2}$) se midieron a partir de los productos curados obtenidos según el método ASTM D-5045-99 en condiciones de temperatura ambiente (25 °C). Los valores de resistencia a la fractura obtenidos se expresan como “tenacidad de la resina curada”.

3. Resistencia al disolvente

Las composiciones obtenidas como se describe a continuación se aplicaron sobre un portaobjetos como películas cuadradas de 10 mm con un espesor de 0,1 mm, y se pusieron en un horno programable. La temperatura se aumentó de 70 °C a 200 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 2 °C/minuto. A continuación, se curó cada una de las composiciones durante dos horas a 200 °C. De ese modo, se fabricaron productos curados de cada una de las composiciones, unidos sobre portaobjetos.

Los productos curados se sumergieron completamente en metiletilcetona mientras estaban unidos sobre el portaobjetos y, al cabo de 90 minutos, se retiraron de la metiletilcetona y se secaron. A continuación, se inspeccionó la superficie del producto curado para determinar la presencia o ausencia de defectos utilizando un microscopio óptico. Cuando no se observaron defectos, la resistencia al disolvente del producto curado se calificó como excelente.

4. Observación de la carga adsorbente

Cada una de las composiciones obtenidas del modo descrito a continuación se observaron utilizando un microscopio confocal (nombre comercial: OPTELICS S130, fabricado por Lasertec Corporation; lo mismo a continuación). Los resultados se muestran en la Fig. 1.

5. Método de medición de UCST y LCST

Después del mezclado de la resina termoendurecible y la resina termoplástica en las cantidades (partes en masa) mostradas en la tabla 1 y la tabla 2 a 120 °C durante una hora agitando, se llevó a cabo desgasificación al vacío a 80 °C, y se obtuvo una solución transparente. La temperatura se elevó y disminuyó gradualmente, 5 °C cada vez, y las temperaturas a las que comenzó a observarse turbidez en el sistema se designaron la UCST y la LCST, respectivamente.

Producción de la composición

La composición se preparó según el siguiente método utilizando los componentes mostrados en la tabla 1 y la tabla 2, en cantidades (unidad: partes por masa) mostradas en la tabla 1 y la tabla 2.

1. Combinación

(1) Cuando la composición incluye el agente de curado

En primer lugar, la resina epoxi de tipo bisfenol A o la resina epoxi de éster glicidílico (como la resina termoendurecible), la carga, y la resina termoplástica se colocaron en un recipiente y se mezclaron por agitación durante una hora a 120 °C. Posteriormente, se combinó (el proceso de mezclado de resina y el proceso de adsorción) mediante agitación bajo las condiciones de temperatura y tiempo mostradas en la tabla 1 y la tabla 2. De ese modo, se obtuvo la mezcla que contenía carga adsorbente.

Después de disminuir la temperatura de la mezcla que contenía carga adsorbente a 70 °C o menos, se mezcló el agente de curado y se agitó en la mezcla que contenía carga adsorbente (el proceso de mezclado de agente de curado). De ese modo, se obtuvo la composición de resina termoendurecible.

(2) Cuando la composición no incluye el agente de curado

La resina epoxi de tipo bisfenol A, la carga, y la resina termoplástica se colocaron en un recipiente y se mezclaron por agitación durante una hora a 120 °C. Posteriormente, se combinó (el proceso de mezclado de resina y el proceso de adsorción) mediante agitación bajo las condiciones de temperatura y tiempo mostradas en la tabla 1 y la tabla 2. De ese modo, se obtuvo la mezcla que contenía carga adsorbente.

Después de disminuir la temperatura de la mezcla que contenía la carga adsorbente a 85 °C o menos, se mezclaron la resina fenólica, la resina de benzoxazina, y el catalizador de curado y se agitó en la mezcla que contenía la carga adsorbente. De ese modo, se obtuvo la composición de termoendurecible.

2. Si no se realiza combinación

La resina termoendurecible, la carga, y la resina termoplástica se colocaron en un recipiente y se mezclaron por agitación durante una hora a 120 °C. De ese modo, se obtuvo la composición.

Después de disminuir la temperatura de la composición obtenida a 85 °C o menos, se mezclaron y agitaron en la composición, del modo necesario, la resina fenólica, la resina de benzoxazina, y el catalizador de curado. De ese modo, se obtuvo la composición de resina termoendurecible.

Tabla 1

Tabla 1											
		Ejemplos de trabajo I						Ejemplos comparativos I			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Resina termoendurecible 1	Resina epoxi de tipo bisfenol A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Resina termoendurecible 2	Resina fenólica		50						50		
Resina termoendurecible 3	Resina de benzoxacina			30						30	
Carga 1	Sílice de pirólisis	5	5	5		5	5	5	5	5	5
Carga 2	Negro de carbón				10						
Resina termoplástica 1	Polietersulfona	30	30	30	30			30	30	30	30
Resina termoplástica 2	Polietersulfona (extremo OH)						30				
Resina termoplástica 3	Polieterimiida					15					

Agente de curado	3,3'-diamino difenilsulfona	30			30	30	30	30			30
Catalizador de curado	Trifenilfosfina		0,1						0,1		
UCST (°C)		-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
LCST (°C)		150	150	150	150	-	150	-	-	-	150
Proceso de mezclado de resina	Temperatura de mezclado de resina (°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Proceso de combinación	Realización de la combinación	Realizado	Realizado	Realizado	Realizado	Realizado	Realizado	No realizado	No realizado	No realizado	Realizado
	Temperatura cuando se combinó (°C)	180	180	180	180	40	180	-	-	-	180
	Tiempo de combinación (h)	1	1	1	1	10	1	-	-	-	4
Carga adsorbente	Cantidad (g) de carga adsorbente en 20 g de mezcla que contiene carga adsorbente	2,46	2,56	2,60	2,89	1,99	2,48	0,74	0,74	0,74	4,44
	Peso del componente de resina termoplástica en la carga adsorbente (W_{TP})(g)	1,72	1,82	1,85	1,46	1,16	1,74	0	0	0	3,70
	Peso de carga en la carga adsorbente (W_F)(g)	0,74	0,74	0,74	1,43	0,83	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
	Coeficiente de adsorción	0,48	0,51	0,52	0,71	0,31	0,49	0	0	0	1,04
Resina curada tenacidad (K1c)	[unidad: MPa√m]	1,3	1,2	1,2	1,3	1,3	1,5	1,1	1,0	0,9	1,1
Resistencia al disolvente		Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Mala	Mala	Mala	Mala

Los componentes mostrados en la tabla 1 son los siguientes.

• Resina termoendurecible 1 (epoxi de tipo bisfenol A): éter diglicidílico de tipo bisfenol A; designación comercial: jER828; fabricada por Japan Epoxy Resin Co., Ltd.

• Resina termoendurecible 2 (resina fenólica): resina fenólica de tipo novolac fenol; designación comercial: HF-1M; fabricada por Meiwa Plastic Industries, Ltd.

• Resina termoendurecible 3 (resina de benzoxacina): designación comercial: F-a-type benzoxazine; fabricada por Shikoku Chemicals Corporation.

• Carga 1 (sílice de pirólisis): designación comercial: Cab-O-Sil M5; fabricada por Cabot Corporation; absorción de aceite de DBP: 350 ml/100 g; forma: irregular

• Carga 2 (negro de carbón): Designación comercial: Monarch 880; fabricada por Cabot Corporation; absorción de aceite de DBP: 105 ml/100 g; forma: irregular

• Resina termoplástica 1 (polietersulfona): Designación comercial: SumikaExcel 4100P; fabricada por Sumitomo Chemical Company; densidad relativa: 1,37 g/ml

• Resina termoplástica 2 (polietersulfona (extremo OH)): polietersulfona que tiene un grupo hidroxilo en un extremo; designación comercial: SumikaExcel 5003P; fabricada por Sumitomo Chemical Company; densidad relativa: 1,37 g/ml

• Resina termoplástica 3 (polieterimida): designación comercial: Ultem 1000; fabricada por SABIC; densidad relativa: 1,27 g/ml

• Agente de curado (3,3'-diaminodifenil sulfona): designación comercial: Aradur 9719-1; fabricado por Huntsman International LLC.

• Catalizador de curado (trifenilfosfina): designación comercial: Hokuko TPP; fabricado por Hokko Chemical Industry Co., Ltd.

Como resulta claro a partir de los resultados mostrados en la tabla 1, la tenacidad era baja en los ejemplos comparativos I-1 a 3 en los que no se realizó la combinación y que no incluían la carga adsorbente. La tenacidad era baja en el ejemplo comparativo I-4 en el que el coeficiente de adsorción era superior o igual a 1 o, más bien, que incluía una carga, una superficie de la cual estaba completamente cubierta por la resina termoplástica.

Por el contrario, la tenacidad de los ejemplos de trabajo I-1 a 6 era superior y la resistencia al disolvente era superior.

Tabla 2

Tabla 2						
		Ejemplos de trabajo II				Ejemplo comparativo II
		1	2	3	4	1
Resina	Epoxi de tipo éster glicidílico	100	100	100	100	100

termoendurecible 4						
Carga 1	Sílice de pirólisis	5	5	5	5	5
Resina termoplástica 3	Polieterimiida	30	30	30	30	30
Agente de curado	3,3'-diaminodifenilsulfona	40	40	40	40	40
UCST (°C)		100	100	100	100	100
Proceso de mezclado de resina	Temperatura de mezclado de resina (°C)	120	120	120	120	120
Combinación	Realización de la combinación	Realizado	Realizado	Realizado	Realizado	Realizado
	Temperatura cuando se combinó (°C)	40	40	40	40	40
	Tiempo de combinación (h)	1	2	4	8	20
Carga adsorbente	Cantidad (g) de carga adsorbente en 20 g de mezcla que contiene carga adsorbente	1,14	1,42	2,07	3,03	5,39
	Peso del componente de resina termoplástica en la carga adsorbente (W_{TP})(g)	0,40	0,68	1,32	2,29	4,65
	Peso de carga en la carga adsorbente (W_F)(g)	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
	Coeficiente de adsorción	0,12	0,21	0,40	0,69	1,41
Resina curada tenacidad (K1c)	[unidad: MPa√m]	1,2	1,4	1,6	1,4	1,0
Resistencia al disolvente		Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Mala

Los componentes mostrados en la tabla 2 son los siguientes.
• Resina termoendurecible 4 (epoxi de tipo éster glicidílico): Tetrahidroftalato de diglicidilo; designación comercial: Araldite CY192-1; fabricada por Huntsman International LLC.
• Carga 1 (sílice de pirólisis): designación comercial: Cab-O-Sil M5; fabricada por Cabot Corporation; absorción de aceite de DBP: 350 ml/100 g; forma: irregular
• Resina termoplástica 3 (polieterimida): designación comercial: Ultem 1000; fabricada por SABIC; densidad relativa: 1,27 g/ml
• Agente de curado (3,3'-diaminodifenil sulfona): designación comercial: Aradur 9719-1; fabricado por Huntsman International LLC.

Como resulta claro a partir de los resultados mostrados en la tabla 2, la tenacidad era baja en el ejemplo comparativo II-1 en el que el coeficiente de adsorción definido por la fórmula 1 superaba 0,8.

Por el contrario, la tenacidad de los ejemplos de trabajo II-1 a 4 era superior y la resistencia al disolvente era superior.

Las Figs. 1A a 1E se describen a continuación.

Las Figs. 1A a 1E son fotografías tomadas de una mezcla que incluía una mezcla que contenía carga adsorbente obtenida en los ejemplos de trabajo, utilizando un microscopio confocal con una lente de objetivo de 10 aumentos. La Fig. 1A corresponde al ejemplo de trabajo II-1, la Fig. 1B corresponde al ejemplo de trabajo II-2, la FIG. 1C corresponde al ejemplo de trabajo II-3, la Fig. 1D corresponde al ejemplo de trabajo II-4, y la Fig. 1E corresponde al ejemplo comparativo II-1. La unidad de la escala mostrada en cada fotografía es µm.

En las Figs. 1A a 1E, los números de referencia 101 a 105 representan la carga adsorbente, el número de referencia 106 representa la resina termoplástica que no se adsorbió sobre la carga.

Como resulta claro a partir de los resultados mostrados en las Figs. 1A a 1E, se observa en las Figs. 1A a 1D que la carga adsorbente 101 a 104 se dispersa en la resina termoendurecible (no mostrada). Por el contrario, en la Fig. 1E, se observa que la carga adsorbente 105 se ha aglomerado y no está dispersada en la resina termoendurecible (no mostrada) y, además, que la resina termoplástica 106 que no ha sido completamente adsorbida sobre la carga se ha aglomerado.

Ejemplos de la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (la composición de resina epoxi líquida para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención

A continuación, se indican ejemplos en los que se da una descripción específica de la composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra (la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no está limitada a dichos ejemplos.

Evaluación

Se evaluó cada una de las composiciones obtenidas como se describe a continuación en parámetros de su viscosidad de resina, tenacidad de resina curada (K_{1C}), resistencia al despegado del panel en forma de panal, resistencia al disolvente, tixotropía, y LCST. Los resultados se muestran en la tabla 3.

1. Coeficiente de adsorción

Se obtuvo un sedimento sometiendo 20 g de la mezcla que contenía carga adsorbente (producto intermedio), obtenida como se describe a continuación, para separar usando un dispositivo de tipo centrífuga a una velocidad de 19.000 (rpm) durante una hora. A continuación, se extrajo la carga adsorbente eliminando el componente termoendurecible incluido en el sedimento separado mediante lavado con metiletilcetona (MEK). Las cantidades de la carga adsorbente extraída de 20 g de la mezcla que contenía carga adsorbente se muestran en la tabla 3.

La carga adsorbente extraída se analizó utilizando un dispositivo termogravimétrico (TGA), y se determinaron el peso del componente de resina termoplástica C (W_{TP}) y el peso de la carga (W_F) en la carga adsorbente. El peso del componente de resina termoplástica (W_{TP}) y el peso de la carga en (WF) en la carga adsorbente obtenida se muestran en la tabla 3. De forma adicional, los coeficientes de adsorción de las cargas adsorbentes de los ejemplos se calcularon utilizando la fórmula 2 siguiente. Los coeficientes de adsorción de las cargas adsorbentes de los ejemplos se muestran en la tabla 3.

Fórmula 2
Coeficiente de adsorción
= Cantidad de la resina termoplástica adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica / absorción de aceite de DBP de la carga.

$$= \frac{\frac{100}{W_F} \times W_{TP}}{Ca_{TP}} \div DBP$$

En la fórmula 2, W_{TP} es el peso (g) de la resina termoplástica C en la carga adsorbente; Ca_{TP} es el peso específico de la resina termoplástica C; W_{TP} es el peso (g) de la carga en la carga adsorbente; y DBP es la adsorción de aceite de DBP (ml/100 g) de la carga.

2. Viscosidad de la resina

Utilizando la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra obtenido como se describe a continuación como una muestra, se midió la viscosidad a 50 °C y se halló el valor mínimo de la viscosidad compleja mediante medición de la viscoelasticidad dinámica en las siguientes condiciones: velocidad de aumento de temperatura 2 °C/minuto de 25 °C a 200 °C; frecuencia: 10 rad/segundo; distorsión 1 %.

3. Tenacidad de la resina curada (K_{1C})

Cada una de las composiciones obtenidas como se describe a continuación se formaron sobre papel protector del adhesivo como paneles de resina con un espesor de 7 mm y se pusieron en un autoclave. La temperatura se aumentó de 70 °C a 180 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 2 °C/minuto. A continuación, se curó cada una de las composiciones durante dos horas a 180 °C a 0,32 MPa de presión. De ese modo, se fabricaron productos curados que tenían un espesor de 7 mm.

Los valores de resistencia a la fractura (factor de intensidad de esfuerzo, unidad: $MPa \cdot m^{1/2}$) se midieron a partir de los productos curados obtenidos según el método ASTM D-5045-99 en condiciones de temperatura ambiente (25 °C). Los valores de resistencia a la fractura obtenidos se indican como tenacidad de la resina curada.

4. Resistencia al despegado del panel en forma de panal

Se formaron dos capas de un prepreg fabricado utilizando la composición obtenida según se describe a continuación y fibra de carbón tejida en forma de onda plana como fibra de refuerzo (T300-3000, fabricada por Toray Industries Inc.; densidad 198 g/m^2). Este prepreg se dispuso sobre ambas caras de un núcleo en forma de panal (Nomex honeycomb SAH-1/8-8.0,

fabricado por Showa Aircraft Industry Co., Ltd.), y se colocó en una bolsa y se curó calentando en un autoclave a una temperatura de 180 °C durante dos horas (velocidad de aumento de la temperatura: 2,8 °C/minuto). De este modo, se fabricó un panel en forma de panal. Durante el curado, el autoclave se presurizó a una presión interna de 0,32 MPa.

Después del proceso de curado térmico, se midió la resistencia al despegado (libras-pulgadas/3 pulgadas) a una temperatura de 23 °C (en estado seco) de una muestra del panel en forma de panal obtenido según el método ASTM D1781, donde cada uno de los bordes de cara situados sobre la cara superior (cara de la bolsa: la cara en contacto con la bolsa de vacío) y la cara inferior (cara de la herramienta: cara en contacto con la plantilla de moldeo) del núcleo en forma de panal fueron mecanizados a determinadas dimensiones.

5. Resistencia al disolvente

Se colocó un estratificado de dos capas del mismo prepreg utilizado en el ensayo de resistencia al despegado de panal en un autoclave. La temperatura se aumentó de 70 °C a 180 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 2 °C/minuto. A continuación, se llevó a cabo un curado a una presión de 0,32 MPa y a una temperatura de 180 °C durante dos horas. De este modo, se fabricó un producto curado laminado de 0,5 mm × 25 mm × 50 m (espesor x anchura x longitud). Este producto curado laminado se sumergió en metiletilcetona durante 90 minutos a una temperatura de 25 °C y a continuación se retiró del disolvente. A continuación, se observó con un microscopio óptico el estado del producto curado.

Los casos en los que no se produjo ningún cambio desde antes de la inmersión se evaluaron como "○", los casos en los que se observaron pequeñas grietas sobre la superficie se evaluaron como "Δ", y los casos en los que observó un agrietamiento significativo se evaluaron como "×".

6. Método de medición de LCST

Después del mezclado de la resina termoendurecible a-1-1 y la resina termoplástica C-1 en las cantidades (partes en masa) mostradas en la tabla 3 a 120 °C durante una hora agitando, se llevó a cabo desgasificación al vacío a 80 °C, y se obtuvo una solución transparente. La temperatura se elevó gradualmente, 5 °C cada vez, y la temperatura a la que comenzó a observarse turbidez en el sistema se designó LCST.

Producción de la composición

La composición se preparó según el siguiente método utilizando los componentes mostrados en la tabla 3, en las cantidades (unidad: partes por masa) mostradas en la tabla 3.

1. Combinación

En primer lugar, la resina epoxi a-1-1, la carga, y la resina termoplástica C se colocaron en un recipiente y se mezclaron por agitación durante una hora a 120 °C. A continuación, se llevó a cabo una combinación (el proceso de mezclado de resina y el proceso de adsorción) agitando durante una hora a 180 °C. De este modo, se obtuvo la mezcla que contenía carga adsorbente (producto intermedio). Además, se llevó de nuevo la temperatura a 120 °C, y se añadió la resina epoxi a-2-1, la resina epoxi a-1-2, la resina termoplástica B, la resina epoxi d-1-1, y la resina epoxi d-1-2 y se mezclaron por agitación durante una hora. De ese modo, se obtuvo la mezcla que contenía carga adsorbente.

Después de disminuir la temperatura de la mezcla que contenía carga adsorbente a 70 °C o menos, se mezcló el agente de curado y se agitó en la mezcla que contenía carga adsorbente (el proceso de mezclado de agente de curado). De este modo, se obtuvo una composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra.

En el ejemplo comparativo III-1, se mezclaron la resina epoxi a-1-1 y la carga 1 agitando durante una hora a una temperatura de 180 °C, del mismo modo que la combinación. Se obtuvieron 20 g de muestra de la mezcla obtenida y se sometieron a la misma centrifugación que se llevó a cabo en la evaluación del coeficiente de adsorción descrito anteriormente.

2. Si no se realiza combinación

La resina epoxi A, la carga, y la resina termoplástica B se colocaron en un recipiente y se mezclaron por agitación durante una hora a una temperatura de 120 °C. Tras enfriar la mezcla a 70 °C o menos, se añadió el agente de curado. De ese modo, se obtuvo la composición.

Tabla 3

Tabla 3								
			Ejemplos de trabajo III			Ejemplos comparativos III		
			1	2	3	1	2	3
Resina epoxi A	Resina epoxi a-1-1	Resina epoxi funcional de tipo para-aminofenol A	70	70	70	70	70	70
	Resina epoxi a-2-1	Resina epoxi bifuncional de tipo bisfenol F	30	30		30	30	30
	Resina epoxi a-1-2	Resina epoxi bifuncional de tipo resorcinol			30			
Resina termoplástica B-1		Polietersulfona	20	20	10	40	45	48
Resina termoplástica C-1		Polietersulfona	15	10	25			
Carga 1		Sílice de pirólisis	3	3	3	3		
Resina sólida D	Resina epoxi d-1-1	Resina epoxi basada en esqueleto fenoxi	10	10		10		
	Resina epoxi d-1-2	Resina epoxi bifuncional de tipo bisfenol A			10		15	
Agente de curado	Agente de curado 1	3,3'-diaminodifenilsulfona	34	34	34	34	34	34
	Agente de curado 2	Diciandiamida	2	2	2	2	2	2
LCST		(°C)	170	170	170	-	-	-
Combinación		Realización de la combinación	Realizado	Realizado	Realizado	Realizado	No realizado	No realizado
Carga adsorbente	Cantidad (g) de carga adsorbente en 20 g de mezcla que contiene carga adsorbente		2,26	1,83	2,69	0	0	0
	Peso del componente de resina termoplástica C en la carga adsorbente (W_{TP})(g)		1,58	1,11	2,08	-	-	-
	Peso de carga en la carga adsorbente (W_F)(g)		0,68	0,72	0,61	-	-	-
	Coeficiente de adsorción		0,48	0,32	0,71	0	-	-
Viscosidad de la resina	Viscosidad a 50 °C	[Pa.s]	4412	1892	2025	3291	4827	3356
	Viscosidad mínima	[Pa.s]	48	26	20	39	31	18
Tenacidad de la resina curada (K1c)		[MPa√m]	2,1	1,8	1,9	1,8	2,2	1,9
Resistencia al despegado del panel en forma de panal	Cara de la bolsa, promedio	[libras-pulgadas/3 pulgadas]	27,1	19,9	21,1	18,4	28	23
	Cara de herramienta, promedio	[libras-pulgadas/3 pulgadas]	25,2	21,3	20,5	19,5	27,8	19,8
Resistencia al disolvente			○	○	○	Δ	×	×

Los componentes mostrados en la tabla 3 se describen detalladamente en la tabla 4.

Tabla 4

Tabla 4				
		Nombre del producto	Nombre del compuesto	Fabricante
Resina epoxi A	Resina epoxi a - 1 - 1	MY-0510	Epoxi trifuncional de tipo para-aminofenol 700 mPa.s a 25 °C	Huntsman
	Resina epoxi a-2-1	YDF-170	Epoxi bifuncional de tipo bisfenol F; 3500 mPa.s a 25 °C	Tohto Kasei
	Resina epoxi a-1-2	EX-201	Epoxi bifuncional de tipo resorcinol 250 mPa.s a 25 °C	Nagase ChemteX
Resina termoplástica B-1		PES5003P	Polietersulfona	Sumitomo Chemical

Resina termoplástica C-1		PES5003P	Polietersulfona (para cubrir la carga)	Sumitomo Chemical
Carga 1		Cab-O-Sil M5	Carga de sílice de pirólisis	Cabot
Resina sólida D	Resina epoxi d-1-1	YP-70	Resina epoxi basada en esqueleto fenoxi	Tohto Kasei
	Resina epoxi d-1-2	YD-020N	Epoxi bifuncional de tipo bisfenol A; producto machacado de 100 µm o de menor tamaño con un punto de fusión de 135 a 150 °C	Tohto Kasei
Agente de curado	Agente de curado 1	Aradur 9719-1	3,3'-diaminodifenilsulfona	Huntsman
	Agente de curado 2	DICY-15	Diciandiamida	Resina epoxi japón

Obsérvese que la absorción de aceite DBP de la carga 1 es de 350 ml/100 g y una forma de la misma es irregular.

Resulta claro a partir de los resultados mostrados en la tabla 3 que la resistencia al disolvente era inferior y la tenacidad era baja en los ejemplos comparativos III-1 a 3 que no incluían la carga adsorbente. En el ejemplo comparativo III-1, la resina termoplástica no se utilizaba cuando se combinaba y, por lo tanto, no existía la carga adsorbente, independientemente de que se llevaran a cabo las operaciones del mismo modo que cuando se combina.

Por el contrario, la tenacidad y la resistencia al disolvente de los ejemplos de trabajo III-1 a 3 era superior.

Además, en los ejemplos de trabajo III-1 a 3, la morfología después del curado era tal que al menos la resina epoxi A formaba una fase continua y la carga adsorbente se dispersaba en al menos dicha fase continua.

Como se ha descrito anteriormente, puesto que estaba incluida la carga adsorbente, es posible conseguir una tenacidad equivalente a la obtenida mediante un método convencional en el que se añade una cantidad de 40 a 50 partes en masa de una resina termoplástica B a 100 partes en masa de una resina epoxi A.

Con una resina en la que se combina una gran cantidad de la resina termoplástica B, la resina termoplástica forma una fase continua tras el curado y esta parte es propensa a la degradación cuando se sumerge en un disolvente. Sin embargo, con la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra, es difícil que la resina termoplástica forme una fase continua y, por lo tanto, la resistencia al disolvente es alta.

La composición de resina termoendurecible para material compuesto reforzado con fibra (composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra) según la presente invención tiene una viscosidad en el intervalo de trabajo (p. ej., 100 °C o inferior), y tiene capacidad de procesado, no solo cuando se fabrica un prepreg, sino también cuando se forma el prepreg (capacidad de adhesión, caída) que es superior a las de sistemas formulados en los que se añade una gran cantidad de resina termoplástica. Además, no se producen fácilmente defectos de moldeo cuando se cura (huecos).

Utilizando los efectos de la carga adsorbente, no es necesario mantener la viscosidad mínima de la resina superior a la necesaria, y es posible llevar a cabo la combinación de matriz a un nivel sin pérdida de la capacidad de procesado.

Números de referencia

101 a 105 carga adsorbente
106 Resina termoplástica no adsorbida sobre la carga
1 Panel tipo sándwich en forma de panal
10 Prepreg reforzado con fibra
11 Núcleo en forma de panal
12 Extremo
13 Hueco
13’ Parte de la cara inferior
14 Tira de la parte superior
14’ Tira de la parte inferior
a Panel tipo sándwich en forma de panal convencional
b Panel tipo sándwich en forma de panal de la presente invención
c Tamaño de célula

REIVINDICACIONES

1 Una composición de resina termoendurecible que comprende:

una resina termoendurecible y
una carga adsorbente en la que se adsorbe una resina termoplástica C sobre una carga;
en donde la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en negro de carbón y sílice, y
se satisface un coeficiente de adsorción superior a 0 e inferior o igual a 0,8, definido por la fórmula 1 siguiente:

Fórmula 1
Coeficiente de adsorción = Cantidad (partes en masa) de la resina termoplástica C adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica C / absorción de aceite de DBP (ml / 100 g) de la carga.

2 La composición de resina termoendurecible según la reivindicación 1, en donde la resina termoendurecible comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de poliéster insaturado, y resinas de poliimida termoendurecible y benzoxacina.

3 La composición de resina termoendurecible según la reivindicación 1 o 2, en donde
una forma de la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en esférica, granulada, e irregular.

4 La composición de resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde
- la resina termoplástica C comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en polietersulfona, polisulfona, y polieterimida y/o
- la resina termoplástica C comprende un grupo funcional que reacciona con la resina termoendurecible.

5 La composición de resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde
una cantidad de la carga adsorbente es de 0,1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa de la resina termoendurecible.

6 La composición de resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde
la absorción de aceite DBP es de 10 a 1.000 ml/100 g.

7 La composición de resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde
la carga adsorbente está dispersada en la resina termoendurecible.

8 La composición de resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende
- un agente de curado y/o
- una resina termoplástica B, en donde la resina termoplástica B comprende en particular un grupo funcional que reacciona con la resina termoendurecible.

9 La composición de resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde
la resina termoendurecible es una resina epoxi A y, además, comprende una resina termoplástica B y un agente de curado.

10 La composición de resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que además comprende
una resina sólida D y/o un elastómero que es sólido a temperatura ambiente.

11 Un método de fabricación de una composición de resina termoendurecible, comprendiendo la composición de resina termoendurecible:

una resina termoendurecible y
una carga adsorbente en la que se adsorbe una resina termoplástica C sobre una carga;
en donde la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en negro de carbón y sílice, y
se satisface un coeficiente de adsorción superior a 0 e inferior o igual a 0,8, definido por la fórmula 1 siguiente:

Fórmula 1
Coeficiente de adsorción = Cantidad (partes en masa) de la resina termoplástica C adsorbida sobre 100 partes en masa de la carga / densidad relativa de la resina termoplástica C / absorción de aceite DBP (ml / 100 g) de la carga,

comprendiendo el método:

un proceso de mezclado de resina en el que una solución que comprende la resina termoendurecible, la resina termoplástica C, y la carga, en donde se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible a una temperatura inferior o igual a una UCST o superior o igual a una LCST, se forma en una solución mezclada de región en una sola fase a una temperatura superior a la UCST o inferior a la LCST; y

un proceso de adsorción en el que la solución mezclada de resinas se ajusta a una temperatura inferior o igual a la UCST o superior o igual a la LCST, se produce separación de fases de la resina termoplástica C con respecto a la resina termoendurecible y la solución mezclada de resinas se transforma en una región en dos fases, y la resina termoplástica C que ha experimentado separación de fases es adsorbida sobre la carga y se transforma en una carga adsorbente.

12 El método de fabricación de la composición de resina termoendurecible según la reivindicación 11, comprendiendo además la composición de resina termoendurecible un agente de curado; y
comprendiendo el método además:

un proceso de mezclado de agente de curado en el que se mezclan la mezcla de carga adsorbente y el agente de curado.

13 Uso de una composición de resina termoendurecible para un material compuesto reforzado con fibra en donde la composición de resina termoendurecible se selecciona de
- una composición de resina termoendurecible descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o
- una composición de resina termoendurecible obtenida mediante un método de fabricación de una composición de resina termoendurecible descrita en la reivindicación 11 o 12.

14 Un prepreg obtenido mediante la combinación de fibra reforzada y la composición de resina termoendurecible según se define en la reivindicación 13.

15 Un panel sándwich en forma de panal obtenido mediante formación de capas y curado de un núcleo en forma de panal y el prepreg descrito en la reivindicación 14.

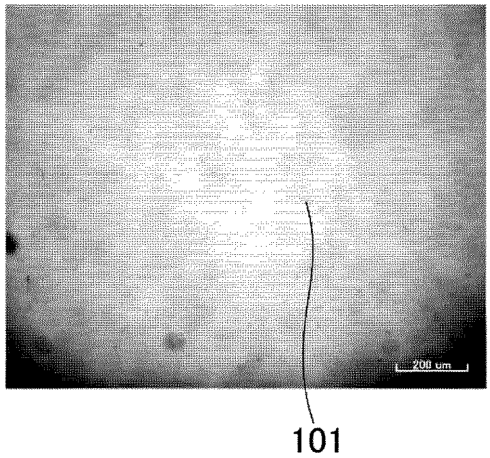


FIG. 1A

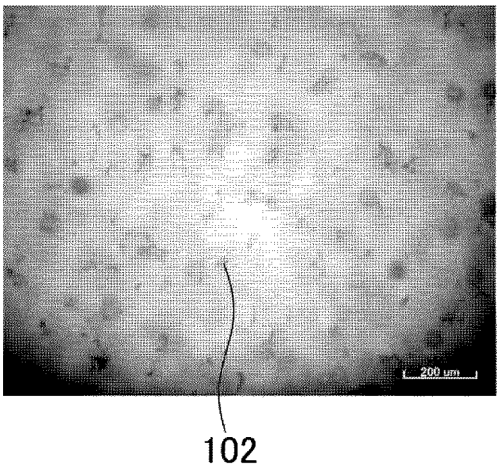
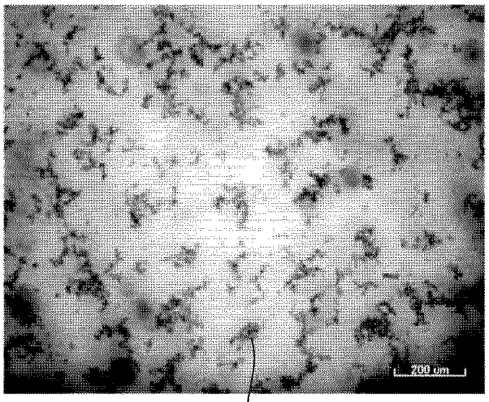
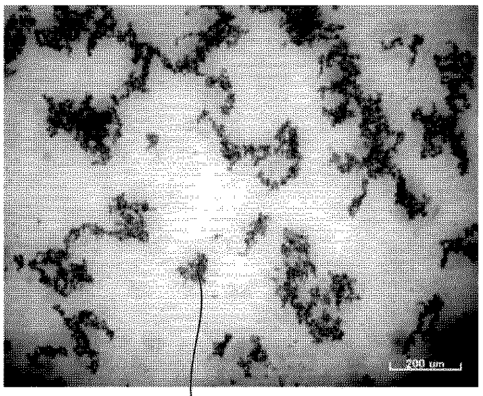


FIG. 1B



103

FIG. 1C



104

FIG. 1D

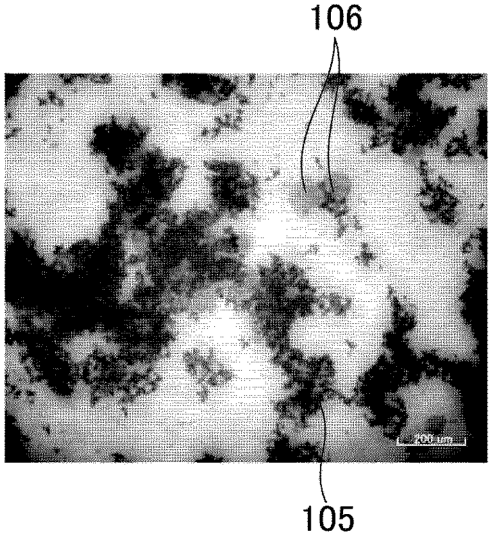


FIG. 1E

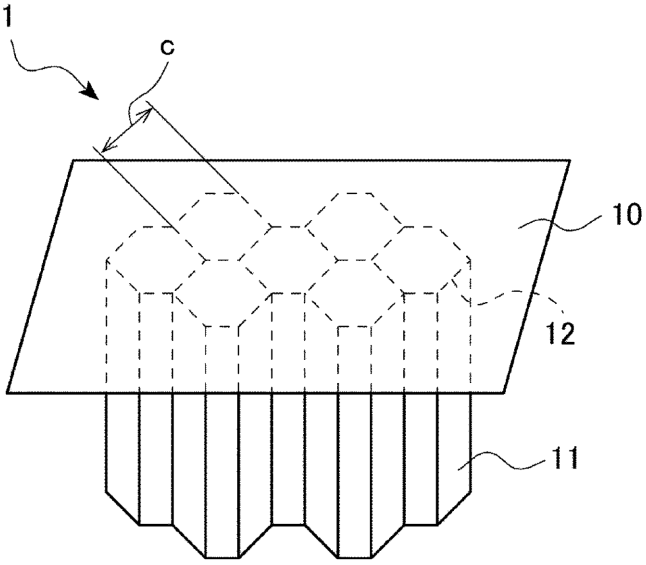


FIG. 2

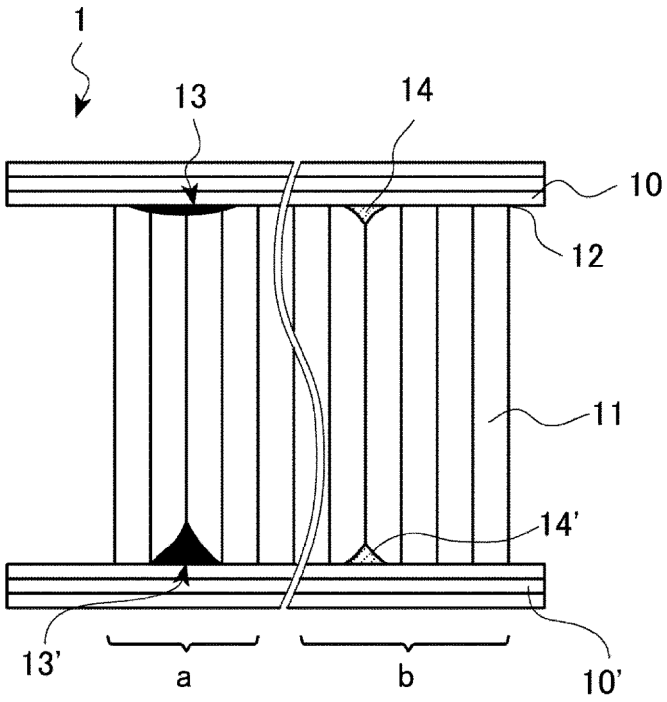


FIG. 3