

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 253**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

B32B 5/00 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2012 PCT/JP2012/057160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12133033**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12765114 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2692783**

54 Título: **Material preimpregnado y método de su fabricación**

30 Prioridad:

30.03.2011 JP 2011076090

30.03.2011 JP 2011076102

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

28.03.2018

73 Titular/es:

**TOHO TENAX CO., LTD. (100.0%)
2-1 Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-0013, JP**

72 Inventor/es:

**SUZUKI TAKAYA;
ISHIWATA TOYOAKI;
SUZUKI YOSHINORI y
NUMATA HIROSHI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 661 253 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

Material preimpregnado y método de su fabricación

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un material preimpregnado de estabilidad de almacenamiento superior y un método de fabricación del material preimpregnado.

10 Antecedentes de la técnica

Un material compuesto compuesto por una fibra de carbono y una resina tiene un peso ligero, una alta resistencia, un alto módulo de elasticidad, etc. y, por estas razones, tiene un amplio uso en aviones, deportes, ocio e industria en general. El material compuesto se fabrica, en muchos casos, a través de un material preimpregnado en el que se integran una fibra de carbono y una resina.

Se usa una resina termoendurecible o una resina termoplástica como la resina que constituye el material preimpregnado. Se usa ampliamente un material preimpregnado que usa, en particular, una resina termoendurecible porque puede proporcionar un material preimpregnado de alta adherencia, propiedad de drapeado y moldeabilidad. Sin embargo, dado que una resina termoendurecible tiene una tenacidad baja en general, un material compuesto fabricado usando un material preimpregnado compuesto por dicha resina termoendurecible tiene generalmente una baja resistencia al impacto.

Los métodos descritos en los documentos JP-A-1985-243113, JP-A-1995-41575, JP-A-1995-41576, JP-A-1995-41577 y JP-A-1996-259713 son conocidos por la mejora de la resistencia al impacto de dicho material compuesto.

El documento JP-A-1985-243113 divulga una composición de resina de tenacidad mejorada por disolución de una resina termoplástica en una resina termoendurecible. En esta composición de resina, la tenacidad se mejora correspondientemente con la cantidad de resina termoplástica disuelta. Por consiguiente, se necesita disolver una gran cantidad de una resina termoplástica en una resina termoendurecible con el fin de obtener una composición de resina de tenacidad suficientemente alta. Sin embargo, una resina termoendurecible que tiene una gran cantidad de una resina termoplástica disuelta en ella tiene una viscosidad muy alta, lo que dificulta, en la fabricación de un material preimpregnado, impregnar una cantidad suficiente de una resina en un sustrato de fibra de refuerzo. Un material compuesto fabricado usando un material preimpregnado en el que una cantidad suficiente de una resina no está impregnada en un sustrato de fibra de refuerzo, tiene muchos defectos, tales como un hueco y similares. Por consiguiente, dicho material compuesto tiene problemas de compresibilidad, tolerancia al daño, etc.

Los documentos JP-A-1995-41575, JP-A-1995-41576 y JP-A-1995-41577 divulgan materiales preimpregnados obtenidos localizando partículas finas de una resina termoplástica sobre la superficie de un material preimpregnado compuesto por una fibra de refuerzo y una composición de resina termoendurecible. Estos materiales preimpregnados tienen una resina termoplástica particulada sobre las superficies y, en consecuencia, tienen una adherencia inicial baja. Además, en estos materiales preimpregnados, dado que la reacción de curado de la composición de resina termoendurecible transcurre con el tiempo, la adherencia y la propiedad de drapeado disminuyen con el tiempo. Un material compuesto fabricado usando un material preimpregnado en el que ha transcurrido una reacción de curado, tiene muchos defectos, tales como un hueco y similares. Por consiguiente, un material compuesto fabricado usando un material preimpregnado en el que ha transcurrido una reacción de curado, tiene propiedades mecánicas significativamente bajas.

El documento JP-A-1996-259713 divulga un material preimpregnado en el que está presente una resina termoplástica que tiene una forma particulada, fibrosa o transparente en las proximidades de una o ambas superficies de un material preimpregnado. Cuando se usa una resina termoplástica que tiene una forma particulada o fibrosa, el material preimpregnado obtenido tiene baja adherencia y el material compuesto obtenido tiene escasas propiedades mecánicas, debido a las mismas razones que las mencionadas con respecto a las Literaturas de Patente 2 a 4. Cuando se usa una resina termoplástica que tiene una forma transparente, se pierde la adherencia y la propiedad de drapeado que son ventajas de la resina termoendurecida. Además, los defectos tales como la baja resistencia a los disolventes y similares, procedentes de la resina termoplástica se reflejan de manera sorprendente en el material compuesto obtenido.

El documento EP 0 885 704 A1 divulga un material preimpregnado que comprende un material preimpregnado primario que incluye una primera composición de resina epoxi, que comprende una resina epoxi y un termoplástico disuelto en la misma y una capa superficial proporcionada en ambos lados del material preimpregnado primario que incluye una segunda composición de resina epoxi. Ambas, tanto la primera como la segunda composición de resina epoxi contienen un agente de curado.

El documento EP 1 072 634 A1 divulga una estructura de lámina en la que uno de los materiales resinosos curables del material del núcleo o de la capa superficial contiene la mayor parte de un agente de curado a baja temperatura.

Sumario de la invención

PROBLEMA TÉCNICO

5 El objetivo de la presente invención es aliviar los problemas de las técnicas anteriores y proporcionar:
 un material preimpregnado que tenga una adherencia, una propiedad de drapeado y una estabilidad de
 almacenamiento superior y que puede fabricar un material compuesto de alta resistencia al impacto y alta
 tenacidad interlaminar y
 10 un método de fabricación del material preimpregnado.

SOLUCIÓN AL PROBLEMA

15 Los presentes inventores pensaron en localizar un agente de curado para la resina termoendurecible, en un material preimpregnado. Los presentes inventores impregnaron una composición de resina epoxi compuesta por una resina epoxi y una resina termoplástica, en una capa de fibra de refuerzo, para fabricar un material preimpregnado primario, y luego formaron, en la superficie de este material preimpregnado primario, una capa superficial compuesta principalmente por una resina epoxi e integraron el material preimpregnado primario y la capa superficial en una sola pieza, para obtener un material preimpregnado. Cuando, en este material preimpregnado, se permitió que la
 20 composición de resina epoxi del material preimpregnado primario y la composición de resina epoxi de la capa superficial contuvieran un agente de curado para la resina epoxi, contenía un agente de curado para la resina epoxi en una cantidad mayor que en la composición de resina epoxi habitual; sin embargo, se descubrió que el material preimpregnado obtenido tenía una adherencia, una propiedad de drapeado y una estabilidad de almacenamiento superior. Se
 25 descubrió además que dicho material preimpregnado podría proporcionar un material compuesto de resistencia al impacto y tenacidad interlaminar superior. El hallazgo ha llevado a la finalización de la presente invención.

El material preimpregnado de la presente invención es un material preimpregnado que comprende:

30 un material preimpregnado primario compuesto por un sustrato de fibra de refuerzo y una primera composición [C] de resina epoxi que contiene al menos una resina epoxi y una resina termoplástica pero que no contiene ningún agente de curado para la resina epoxi, impregnada en la capa de fibra de refuerzo formada por el sustrato de fibra de refuerzo y
 una capa superficial compuesta por una segunda composición [D] de resina epoxi que contiene al menos una
 35 resina epoxi, 50 a 300 partes en masa de un agente de curado para la resina epoxi en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en la capa superficial y una resina termoplástica soluble en resina epoxi disuelta en una resina epoxi, estando la capa superficial formada en un lado o en ambos lados del material preimpregnado primario,
 40 en el que las capa superficial contiene 5 a 50 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxi en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en la capa superficial.

Efectos de la invención

45 En el material preimpregnado de la presente invención, un agente de curado para la resina epoxi se localiza en el material preimpregnado. Por lo tanto, el material preimpregnado muestra una excelente adherencia y propiedad de drapeado durante un período prolongado. Por consiguiente, con el material preimpregnado de la presente invención, se puede fabricar un material compuesto con bajo defecto estructural (p. ej., un hueco) incluso después del
 50 almacenamiento a largo plazo del material preimpregnado.

En el material compuesto fabricado mediante la laminación de una pluralidad de materiales preimpregnados de la presente invención, la capa de resina de matriz compuesta principalmente por una resina epoxi se modifica con una resina termoplástica. Por consiguiente, se puede fabricar un material compuesto que tiene una baja propagación de grietas durante el impacto y una resistencia al impacto superior.
 55

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un dibujo esquemático que muestra una sección del material preimpregnado que no forma parte de la presente invención.
 60 Las Figs. 2(a) a 2(c) son dibujos que muestran el proceso de fabricación del material preimpregnado de la Fig. 1. La Fig. 3 es un dibujo esquemático que muestra una sección del material preimpregnado de la presente invención.
 Las Figs. 4(a) a 4(c) son dibujos que muestran el proceso de fabricación del material preimpregnado de la Fig. 3.
 La Fig. 5 es un dibujo conceptual que muestra un ejemplo de las etapas de producción del material
 65 preimpregnado de la presente invención.

Lista de signos de referencia

- 100, 200...Material preimpregnado
- 110, 210...Material preimpregnado primario
- 5 111, 211...Fibra de carbono
- 112, 212...Capa de fibra de refuerzo
- 113...Composición [A] de resina
- 213...Composición [C] de resina
- 10 113a...Película A de resina
- 213a...Película C de resina
- 115...Composición [B] de resina
- 15 215...Composición [D] de resina
- 115a...Película B de resina
- 215a...Película D de resina
- 10...Material preimpregnado primario
- 20 13a...Película A de resina
- 14a...Papel de liberación
- 15a...Película B de resina
- 21...Capa de fibra de refuerzo
- 23...Rodillo de la película A de resina o de la película C de resina
- 25 24...Rodillo de enrollamiento del papel de liberación
- 25...Rodillo de la película B de resina o de la película D de resina
- 40, 41...Rodillo caliente
- 101...Rodillo de enrollamiento del material preimpregnado

30 Descripción de las realizaciones

El material preimpregnado de la presente invención es un material preimpregnado que comprende:

- 35 un material preimpregnado primario compuesto por un sustrato de fibra de refuerzo y una primera composición de resina epoxi que contiene al menos una resina epoxi y una resina termoplástica pero que no contiene ningún agente de curado para la resina epoxi, impregnada en la capa de fibra de refuerzo formada por el sustrato de fibra de refuerzo y
- 40 una capa superficial compuesta por una segunda composición de resina epoxi que contiene al menos una resina epoxi, 50 a 300 partes en masa de un agente de curado para la resina epoxi en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en la capa superficial y 5 a 50 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxi en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en la capa superficial, disuelta en una resina epoxi, estando la capa superficial formada en un lado o en ambos lados del material preimpregnado primario.

- 45 En la presente invención, el agente de curado para la resina epoxi se localiza en el material preimpregnado. Por lo tanto, la reacción de curado de la resina epoxi transcurre apenas durante el almacenamiento del material preimpregnado (dicha reacción durante el almacenamiento del material preimpregnado no es deseable). Por consiguiente, el material preimpregnado de la presente invención muestra una excelente adherencia y propiedad de drapeado durante un período prolongado. Como resultado, el material preimpregnado de la presente invención
- 50 permite la fabricación de un material compuesto con bajo defecto estructural (p. ej., un hueco), incluso después de un almacenamiento a largo plazo.

- 55 En la presente invención, la segunda composición de resina epoxi contiene el agente de curado en una cantidad adecuada para curar la cantidad total de las resinas epoxi contenidas en el material preimpregnado. Por lo tanto, la segunda composición de resina epoxi, usada en la presente invención, contiene un agente de curado en una cantidad mayor que la contenida en la composición de resina epoxi habitual. Sin embargo, incluso cuando en la segunda composición de resina epoxi, tiene lugar una reacción entre la resina epoxi y el agente de curado, la cantidad excesiva del agente de curado suprime el curado de la composición de resina provocada por la reacción de reticulación de resina epoxi. Además, dado que el agente de curado para la resina epoxi se localiza en el material
- 60 preimpregnado, no transcurre ninguna reacción de curado en la primera composición de resina epoxi que no contiene ningún agente de curado. Como resultado, el material preimpregnado de la presente invención no muestra una reducción de la adherencia o de la propiedad de drapeado durante un período prolongado.

- 65 En la presente invención, la cantidad del agente de curado contenido en la segunda composición de resina epoxi que contiene un agente de curado se controla adecuadamente dependiendo del tipo de resina epoxi o de agente de curado usado. Por ejemplo, cuando se usa un compuesto de diamina aromática como agente de curado, la cantidad

de agente de curado usado es preferentemente de 25 a 55 partes en masa en relación a 100 partes en masa de resinas epoxi totales.

5 En el material preimpregnado de la presente invención, la relación de masas de la primera composición de resina epoxi del material preimpregnado primario y la segunda composición de resina epoxi de la capa superficial es preferentemente de 9:1 a 1:1.

En lo sucesivo en este documento, el material preimpregnado de la presente invención se describe con más detalle.

10 [Realización que no comprende la presente invención] (material preimpregnado en el que el material preimpregnado primario contiene un agente de curado)

(1) Estructura del material preimpregnado

15 El material preimpregnado del presente ejemplo es un material preimpregnado que comprende:

un material preimpregnado primario compuesto por un sustrato de fibra de refuerzo y una composición [A] de resina epoxi impregnada en la capa de fibra de refuerzo formada por el sustrato de fibra de refuerzo, y una capa superficial compuesta de una composición [B] de resina epoxi, formada en un lado o en ambos lados del material preimpregnado primario, en el que el material preimpregnado primario y la capa superficial están integrados en una sola pieza.

25 La Fig. 1 es un dibujo esquemático que muestra una sección del material preimpregnado del presente ejemplo que no comprende la presente invención. En la Fig. 1, 100 es un material preimpregnado y 110 es un material preimpregnado primario. El material preimpregnado primario 110 está constituido por una capa de fibra de refuerzo compuesta por una fibra de carbono 111 y una composición [A] 113 de resina epoxi impregnada en la capa de fibra de refuerzo. En la superficie del material preimpregnado primario 110 se forma una capa superficial compuesta por una composición [B] 115 de resina, integralmente con el material preimpregnado primario 110.

30 En el material preimpregnado de la Fig. 1, la relación de masas de la resina epoxi contenida en la composición [A] de resina epoxi y la resina epoxi contenida en la composición [B] de resina epoxi es preferentemente de 9:1 a 1:1.

(2) Material preimpregnado primario

35 El material preimpregnado primario está compuesto por una capa de fibra de refuerzo presente en la porción central de la sección del material preimpregnado y una composición [A] de resina epoxi impregnada en la capa de fibra de refuerzo. El material preimpregnado primario está representado por un material preimpregnado 110 en la Fig. 2(b) y la Fig. 2(c).

40 El sustrato de fibra de refuerzo usado en el material preimpregnado primario es un sustrato obtenido procesando una fibra de refuerzo en una forma deseada. El sustrato de fibra de refuerzo tiene preferentemente una forma de lámina. Como fibra de refuerzo, se pueden usar, por ejemplo, una fibra de carbono, una fibra de vidrio, una fibra de aramida, una fibra de carburo de silicio, una fibra de poliéster, una fibra de cerámica, una fibra de alúmina, una fibra de boro, una fibra de metal, una fibra mineral, una fibra de mineral con metal y una fibra de escoria. De estas fibras de refuerzo, se prefieren una fibra de carbono, una fibra de vidrio y una fibra de aramida. En particular se prefiere una fibra de carbono porque puede proporcionar un material compuesto de alta resistencia específica, alto módulo elástico específico, peso ligero y alta resistencia. Se prefiere más una fibra de carbono basada en PAN de alta resistencia a la tracción.

50 La fibra de carbono tiene preferentemente un módulo de elasticidad de tracción de 170 a 600 GPa, particularmente de 220 a 450 GPa. Además, la fibra de carbono tiene preferentemente una resistencia a la tracción de al menos 3.920 MPa (400 kgf/mm²). Al usar dicha fibra de carbono, el material compuesto obtenido puede tener propiedades mecánicas muy altas.

55 Como sustrato de fibra de refuerzo en forma de lámina, se puede mencionar una lámina obtenida alineando un número de fibras de refuerzo en una dirección, un tejido bidireccional (p. ej., un tejido liso o una sarga), un tejido multiaxial, un tejido no tejido, una esterilla, un tejido de punto, una trenza y un papel obtenido sometiendo una fibra de refuerzo a laminado. El espesor del sustrato en forma de lámina es preferentemente de 0,01 a 3 mm, más preferentemente de 0,1 a 1,5 mm.

60 (3) Composición [A] de resina epoxi

La composición [A] de resina epoxi contiene al menos una resina epoxi, un agente de curado para la resina epoxi y una resina termoplástica. Cada componente usado en la composición [A] de resina epoxi se describe a continuación.

65

(I) Resina epoxi

Las resinas epoxi usadas en el presente ejemplo son resinas epoxi conocidas. De estas resinas, se prefiere una resina epoxi que tiene un grupo aromático, y en particular se prefiere una resina epoxi que contiene una estructura de glicidilamina y una estructura de éter de glicidilo. También se puede usar preferentemente una resina epoxi alicíclica. Específicamente, se pueden usar, por ejemplo, las resinas epoxi que se muestran a continuación.

Como resina epoxi que contiene una estructura de glicidilamina, se pueden mencionar, por ejemplo, diversos isómeros de tetraglicidil diaminodifenil metano, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, N,N,O-triglicil-m-aminofenol, N,N,O-triglicil-3-metil-4-aminofenol y triglicol aminocresol.

Como resina epoxi que contiene una estructura de éter de glicidilo, se pueden mencionar, por ejemplo, resina epoxi de tipo bisfenol A, resina epoxi de tipo bisfenol F, resina epoxi de tipo bisfenol S, resina epoxi de tipo novolaca fenólica y resina epoxi cresol de tipo novolaca.

Estas resinas epoxi pueden tener un grupo sustituyente no reactivo en, por ejemplo, la estructura del anillo aromático. Como grupo sustituyente no reactivo, se pueden mencionar, por ejemplo, un grupo alquilo (p. ej., metilo, etilo o isopropilo), un grupo aromático (p. ej., fenilo), un grupo alcoxilo, un grupo aralquilo y un grupo halógeno (p. ej., cloro o bromo).

La composición [A] de resina epoxi preferentemente contiene al menos un tipo de resina epoxi trifuncional. La resina epoxi da lugar a una reacción termoestable con un agente de curado y provoca la reticulación para formar una estructura de red. Cuando se usa una resina epoxi trifuncional, la densidad de reticulación después del curado es alta, por lo que se puede obtener un material compuesto de excelentes propiedades mecánicas.

El contenido de la resina epoxi trifuncional es preferentemente de 30 % en masa o más, en particular preferentemente 30 a 70 % en masa, en relación a la cantidad total de resinas epoxi usadas en la composición [A] de resina epoxi y la composición [B] de resina epoxi (en lo sucesivo en este documento, la cantidad total se denomina "cantidad total de resina epoxi" en algunos casos). Cuando el contenido excede el 70 % en masa, el material preimpregnado obtenido tiene baja capacidad de manejo en algunos casos.

El contenido de la resina epoxi trifuncional es preferentemente de 10% en masa o más, en particular preferentemente de 20 a 75 % en masa en relación a la cantidad de resina epoxi en la composición [A] de resina epoxi.

Como resina epoxi trifuncional, se pueden mencionar, por ejemplo, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol y N,N,O-triglicidil-m-aminofenol.

Estas resinas epoxi pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos.

(ii) Agente de curado

El agente de curado usado en el presente ejemplo es un agente de curado conocido usado para el curado de resina epoxi. Específicamente, se pueden mencionar diciandiamida, diversos isómeros de agentes de curado de aminas aromáticas y ésteres de ácido aminobenzoico. Se prefiere diciandiamida por la excelente estabilidad de almacenamiento del material preimpregnado. Los compuestos de diamina aromática tales como 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenilmetano y similares, y derivados de los mismos que tienen un grupo sustituyente no reactivo son particularmente preferentes porque pueden proporcionar un material curado de alta resistencia al calor. 3,3'-diaminodifenilsulfona es la más preferente porque proporciona un material curado de alta tenacidad. El grupo sustituyente no reactivo se explicó en la resina de epoxi (i) anterior.

Como ésteres de ácido aminobenzoico, se usan preferentemente di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol y di-p-aminobenzoato de neopentilglicol. Un material compuesto obtenido por curado usando dicho agente de curado, en comparación con un material compuesto obtenido por curado usando un isómero de diaminodifenilsulfona, Tiene baja resistencia al calor pero alto alargamiento de tracción. Por consiguiente, un agente de curado se selecciona adecuadamente dependiendo del uso del material compuesto.

La cantidad de agente de curado contenido en la composición [A] de resina epoxi es una cantidad que es adecuada para curar todas las resinas epoxi usadas en la composición [A] de resina epoxi y la composición [B] de resina epoxi, y se controla adecuadamente dependiendo de los tipos de resina epoxi usada y el agente de curado usado. Por ejemplo, cuando se usa un compuesto de diamina aromática como agente de curado, la cantidad del mismo es preferentemente de 25 a 55 partes en masa en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi totales. Desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento, la cantidad de agente de curado es preferentemente de 30 a 100 partes en masa, en particular preferentemente de 30 a 70 partes en masa, en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en la composición [A] de resina epoxi.

(iii) Resina termoplástica

Las resinas termoplásticas usadas en el presente ejemplo son resinas termoplásticas conocidas. La resina termoplástica se divide en gran medida en resina termoplástica soluble en resina epoxi y resina termoplástica insoluble en resina epoxi.

Con el fin de obtener un material compuesto de alta resistencia al impacto, es necesario que la composición [A] de resina epoxi contenga una resina termoplástica soluble en resina epoxi o una resina termoplástica insoluble en resina epoxi. Se prefiere particularmente que la composición [A] de resina epoxi contenga tanto una resina termoplástica soluble en resina epoxi como una resina termoplástica insoluble en resina epoxi.

Cuando la resina termoplástica soluble en resina epoxi usada es completamente soluble en la resina epoxi usada, se prefiere que una resina termoplástica soluble en resina epoxi y una resina termoplástica insoluble en resina epoxi se combinen en la composición [A] de resina epoxi. Sin embargo, cuando la resina termoplástica soluble en resina epoxi usada es parcialmente soluble en la resina epoxi usada, se prefiere que solo una resina termoplástica soluble en resina epoxi o ambas, una resina termoplástica soluble en resina epoxi y una resina termoplástica insoluble en resina epoxi se combinen en la composición [A] de resina epoxi.

En la presente invención, «resina termoplástica soluble en resina epoxi» se refiere a una resina termoplástica que es soluble parcial o completamente en una resina epoxi, a una temperatura a la que se moldea un material compuesto, o a una temperatura inferior. Una resina termoplástica que es soluble parcialmente, excluye "resinas termoplásticas sustancialmente insolubles" (descritas más adelante). Como ejemplos específicos de resina termoplástica soluble en resina epoxi, se pueden mencionar poliétersulfona, polisulfona, polieterimida y policarbonato. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

La resina termoplástica soluble en resina epoxi se disuelve en una resina epoxi en la etapa de curado para moldear un material compuesto a partir de un material preimpregnado, y esta resina también tiene un efecto de aumentar la viscosidad de la composición de resina epoxi y evitar que la resina fluya fuera del material preimpregnado.

La resina termoplástica soluble en resina epoxi preferentemente tiene un grupo reactivo reactivo con la resina epoxi usada. Se prefiere la resina termoplástica soluble en resina epoxi que tiene un grupo reactivo reactivo con la resina epoxi usada porque tiene un efecto de mejora de la tenacidad, resistencia química, resistencia al calor, resistencia al calor húmedo y solubilidad estable en la etapa de curado para moldear un material compuesto a partir del material preimpregnado obtenido.

La resina termoplástica soluble en resina epoxi se puede combinar después de que la totalidad o parte de la resina se haya disuelto en una resina epoxi, o se puede combinar en forma de partículas dispersas sin disolverla en una resina epoxi. Preferentemente, la resina termoplástica soluble en resina epoxi se disuelve en una resina epoxi en la etapa de curado para moldear un material compuesto a partir del material preimpregnado obtenido. Accidentalmente, la temperatura a la que se moldea un material compuesto, es generalmente de 100 a 190 °C.

La cantidad de la resina termoplástica soluble en resina epoxi combinada es preferentemente de 5 a 50 partes en masa, más preferentemente de 15 a 40 partes en masa en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi totales usadas en el material preimpregnado de la primera realización. Con una cantidad de menos de 5 partes en masa, un material compuesto fabricado a partir del material preimpregnado obtenido tiene una resistencia al impacto insuficiente en algunos casos. Con una cantidad que excede las 50 partes en masa, la composición [A] de resina epoxi obtenida tiene una alta viscosidad y, en algunos casos, tiene baja capacidad de manejo.

Se prefiere por la procesabilidad del material preimpregnado primario preparado que la resina termoplástica soluble en resina epoxi se combine en una cantidad de 5 a 60 partes en masa en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi contenidas en la composición [A] de resina epoxi.

La forma de la resina termoplástica soluble en resina epoxi no está particularmente restringida, pero preferentemente está en forma de partículas. Una resina termoplástica soluble en resina epoxi de forma particulada se puede combinar homogéneamente en la composición de resina epoxi y además puede proporcionar un material preimpregnado de alta moldeabilidad. El diámetro medio de partícula de la resina termoplástica soluble en resina epoxi es preferentemente de 1 a 50 µm, particularmente preferentemente de 3 a 30 µm. Con un diámetro de partícula medio inferior a 1 µm, la composición de resina epoxi obtenida tiene una viscosidad sorprendentemente alta. Por lo tanto, es difícil, en algunos casos, permitir que la composición de resina epoxi contenga una cantidad suficiente de la resina termoplástica soluble en resina epoxi. Con un diámetro de partícula medio que excede de 50 µm, es difícil, en algunos casos, obtener una lámina de espesor uniforme cuando la composición de resina epoxi se somete a laminado.

En la presente invención, «resina termoplástica insoluble en resina epoxi» se refiere a una resina termoplástica que es insoluble en una resina epoxi, a una temperatura a la que se moldea un material compuesto, o a una temperatura inferior. Es decir, se refiere a una resina termoplástica que no muestra cambios en el tamaño o la forma de las

partículas cuando se añade a una resina epoxi a una temperatura a la que se moldea un material compuesto. Accidentalmente, la temperatura de moldeo de un material compuesto es generalmente de 100 a 190 °C.

5 La resina termoplástica insoluble en resina epoxi y parte de la resina termoplástica soluble en resina epoxi (la porción de resina termoplástica soluble en resina epoxi que queda sin disolver en la resina matriz después del curado) se dispersan en la resina matriz del material compuesto, en forma de partículas (en lo sucesivo en este documento, estas partículas dispersas se denominan "partículas interlaminares" en algunos casos). Las partículas interlaminares suprimen la propagación del impacto que recibe el material compuesto. Como resultado, el material compuesto tiene una mayor resistencia al impacto. La cantidad de partículas interlaminares es preferentemente de 5 a 60 partes en masa en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi totales contenidas en el material compuesto.

15 Como resina termoplástica insoluble en resina epoxi, se pueden mencionar, por ejemplo, poliamida, poliacetato, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, poliéster, poliamidamida, poliimida, poliéter cetona, poliéter éter cetona, polietileno naftalato, poliaramida, poliéter nitrilo y polibenzimidazol. De estos, se prefieren poliamida, poliamida imida y poliimida por su alta tenacidad y resistencia al calor. La poliamida y la poliimida particularmente tienen una mejora de la tenacidad del material compuesto superior. Se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. También, se pueden usar copolímeros de los mismos.

20 La poliimida amorfa y la poliamida tal como nailon 6 (marca comercial) (una poliamida obtenida por policondensación de apertura de anillo de caprolactama), nailon 12 (una poliamida obtenida por policondensación de apertura de anillo de laurilactama) y nailon amorfo (también denominado nailon transparente y es un nailon que no provoca la cristalización del polímero o tiene una velocidad de cristalización de polímero extremadamente lenta), puede mejorar la resistencia al calor del material compuesto de manera muy efectiva.

25 La cantidad de uso de la resina termoplástica insoluble en resina epoxi es preferentemente de 10 a 45 partes en masa, en particular preferentemente de 20 a 45 partes en masa en relación a 100 partes en masa de la cantidad total de resina epoxi en el material preimpregnado de la primera realización de la presente invención. Con una cantidad de menos de 10 partes en masa, el material compuesto obtenido tiene una resistencia al impacto insuficiente en algunos casos. Cuando la cantidad de uso de la resina termoplástica insoluble en resina epoxi excede de 45 partes en masa, el material preimpregnado obtenido tiene una baja cantidad de impregnación de resina, propiedad de drapeado, etc. en algunos casos.

35 La forma de la resina termoplástica insoluble en resina epoxi no está particularmente restringida, pero preferentemente está en forma de partículas. Una resina termoplástica insoluble en resina epoxi de forma particulada se puede combinar homogéneamente en la composición de resina epoxi y además puede proporcionar un material preimpregnado de alta moldeabilidad. El diámetro medio de partícula de la resina termoplástica insoluble en resina epoxi es preferentemente de 1 a 50 µm, particularmente preferentemente de 3 a 30 µm. Con un diámetro de partícula medio inferior a 1 µm, la composición de resina epoxi obtenida tiene una viscosidad sorprendentemente alta. Por lo tanto, es difícil, en algunos casos, permitir que la composición de resina epoxi contenga una cantidad suficiente de la resina termoplástica insoluble en resina epoxi. Con un diámetro de partícula medio que excede de 50 µm, es difícil, en algunos casos, obtener una lámina de espesor uniforme cuando la composición de resina epoxi se somete a laminado.

45 (4) Composición [B] de resina epoxi

La composición [B] de resina epoxi está compuesta por al menos una resina epoxi y una resina termoplástica soluble en resina epoxi disuelta en la resina epoxi. La composición [B] de resina epoxi no contiene ningún agente de curado. La composición [B] de resina epoxi constituye, en la Fig 2 (c), una capa superficial 115a del material preimpregnado de la primera realización. Cada componente usado en la composición [B] de resina epoxi se describe a continuación.

(i) Resina epoxi

55 Las resinas epoxi contenidas en la composición [B] de resina epoxi son resinas epoxi conocidas. Con el fin de que el material compuesto obtenido muestre excelentes propiedades mecánicas, se prefiere una resina epoxi que contenga un grupo aromático, y se prefiere en particular una resina epoxi que contenga una estructura de glicidilamina y una estructura de éter de glicidilo. También se puede usar preferentemente una resina epoxi alicíclica. Estas resinas epoxi pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos.

60 (ii) Agente de curado

La composición [B] de resina epoxi no contiene ningún agente de curado.

(iii) Resina termoplástica

65 La composición [B] de resina epoxi contiene una resina termoplástica disuelta en una resina epoxi. La resina

termoplástica combinada en la composición [B] de resina epoxi es la misma que la resina termoplástica soluble en resina epoxi descrita anteriormente.

5 La resina termoplástica soluble en resina epoxi combinada en la composición [B] de resina epoxi puede ser igual o diferente de la resina termoplástica soluble en resina epoxi combinada en la composición [A] de resina epoxi.

10 El contenido de la resina termoplástica soluble en resina epoxi contenida en la composición [B] de resina epoxi es preferentemente de 5 a 50 partes en masa, en particular preferentemente de 15 a 40 partes en masa en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi contenidas en la composición [B] de resina epoxi. Con un contenido de menos de 5 partes en masa, el material compuesto fabricado usando el material preimpregnado obtenido tiene una resistencia al impacto insuficiente en algunos casos. Con un contenido que excede las 50 partes en masa, la composición [B] de resina epoxi tiene una viscosidad sorprendentemente alta y, tiene baja capacidad de manejo en algunos casos.

15 (5) Método de fabricación del material preimpregnado

20 El material preimpregnado del presente ejemplo se puede fabricar usando un método conocido. Se prefiere fabricar el material preimpregnado, en particular, mediante un método en seco de calentamiento de una composición de resina para reducir su viscosidad e impregnar la composición de resina en una capa de fibra de refuerzo. Este método en seco, en comparación con un método húmedo para disolver una composición de resina en un disolvente orgánico, impregnar la composición de resina disuelta en una capa de fibra de refuerzo, y luego eliminar el disolvente orgánico, se prefiere porque no queda disolvente orgánico. A continuación se explica un método de fabricación de un material preimpregnado de acuerdo con la Fig. 1 mediante el método en seco.

25 Al principio, una película compuesta por la composición [A] de resina epoxi y una película compuesta por la composición [B] de resina epoxi (en lo sucesivo en este documento, se denominan "película A de resina" y "película B de resina", respectivamente) son cada una producidas por un método conocido. A continuación, la película A de resina se lamina en un lado o en ambos lados en la dirección del espesor de una capa de fibra de refuerzo compuesta por fibra de carbono o similar, y se someten a prensado en caliente usando un rodillo caliente o similar.

30 El prensado en caliente permite que la composición [A] de resina epoxi de la película A de resina se impregne en la capa de fibra de refuerzo, con lo que se obtiene un material preimpregnado primario. A continuación, la película B de resina se lamina en un lado o en ambos lados en la dirección del espesor del material preimpregnado primario y se someten a prensado en caliente usando un rodillo caliente o similar. El prensado en caliente integra el material preimpregnado primario y la película B de resina en una sola pieza en un estado laminado, por lo que se obtiene un

35 material preimpregnado de la primera realización de la presente invención.

Las Figs. 2(a) a 2(c) son dibujos que muestran el orden de las etapas de fabricación de un material preimpregnado de acuerdo con la Fig. 1. Al principio, una película A 113a de resina compuesta por una composición [A] de resina epoxi se lamina en ambos lados en la dirección del espesor de una capa de fibra de refuerzo 112 compuesta por una

40 fibra de refuerzo 111 (Fig. 2(a)). La capa de fibra de refuerzo 112 y la película A 113a de resina se someten a prensado en caliente usando un rodillo caliente o similar. El prensado en caliente permite que la composición [A] de resina epoxi se impregne en la capa de fibra de refuerzo 112, con lo que se obtiene un material preimpregnado primario 110 (Fig 2(b)). A continuación, una película B 115a de resina compuesta por una composición [B] de resina epoxi se lamina en ambos lados en la dirección del espesor del material preimpregnado 110 (Fig 2(c)). El material preimpregnado primario 110 y la película B 115a de resina se someten a prensado en caliente usando un rodillo caliente o similar. El prensado en caliente integra el material preimpregnado primario 110 y la película B 115a de resina en una sola pieza, con lo que se obtiene un material preimpregnado 100 de la primera realización (Fig 1).

50 La Fig. 5 es un dibujo conceptual que muestra un ejemplo de las etapas de fabricación del material preimpregnado de la presente invención. En la Fig. 5, 21 es una capa de fibras de refuerzo obtenida por fibras de alineación (p. ej., fibras de carbono) en una dirección, y se ejecuta en una dirección de flecha A. A ambos lados en la dirección del espesor de la capa de fibras de refuerzo 21 se laminan películas A 13a de resina teniendo cada una sobre ellas un papel de liberación 14a, alimentado desde un rodillo de película 23. La capa de fibras de refuerzo 21 y la película A 13a de resina se someten a prensado en caliente a través de los papeles de liberación 14a, usando un rodillo

55 caliente 40. Un material preimpregnado primario 10 se forma por el prensado en caliente. A continuación, los papeles de liberación 14a laminados en ambos lados del material preimpregnado primario se liberan del material preimpregnado primario 10 y se enrollan mediante los rodillos 24. Posteriormente, en ambos lados del material preimpregnado primario 10 liberado del papel de liberación se laminan películas B 15a de resina teniendo cada una sobre sí un papel de liberación, alimentado desde los rodillos de película 25. El material preimpregnado primario 10 y las películas B 15a de resina se someten a prensado en caliente a través de los papeles de liberación, usando rodillos calientes 41. Un material preimpregnado 100 de la presente invención se forma por el prensado en caliente. El material preimpregnado 100 que tiene un papel de liberación a ambos lados se enrolla mediante un rodillo 101.

65 La temperatura de prensado en caliente de la película A de resina es de 70 a 160 °C, preferentemente de 90 a 140 °C. Cuando la temperatura es inferior a 70 °C, la viscosidad de la composición [A] de resina epoxi que constituye la película A de resina no se reduce suficientemente. Como resultado, es difícil permitir que la composición [A] de

resina epoxi se impregnada en la capa de fibras de refuerzo suficientemente. Cuando la temperatura excede de 160 °C, la composición [A] de resina epoxi tiende a curar. Como resultado, el material preimpregnado obtenido tiende a tener una baja propiedad de drapeado.

5 La presión de la línea empleada durante el prensado en caliente de la película A de resina es de 1 a 25 kg/cm, preferentemente de 2 a 15 kg/cm. Cuando la presión de la línea es inferior a 1 kg/cm, es difícil impregnar la composición [A] de resina epoxi (que constituye la película A de resina) suficientemente en la capa de fibras de refuerzo. Cuando la presión de la línea excede de 25 kg/cm, la fibra de refuerzo tiende a ser dañada.

10 La temperatura empleada durante el prensado en caliente de la película B de resina es de 50 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C. Cuando la temperatura es inferior a 50 °C, la adherencia de la superficie es demasiado alta; como resultado, la capacidad de liberación de la película de resina es baja y las etapas de fabricación del material preimpregnado no son estables en algunos casos. Cuando la temperatura excede de 90 °C, la composición [B] de resina epoxi que constituye la película B de resina y la composición [A] de resina epoxi que constituye el material preimpregnado primario provocan la mezcla entre sí y transcurre una reacción con un agente de curado. Como resultado, el material preimpregnado obtenido, cuando se almacena durante un período prolongado, provoca la reducción en la adherencia y la propiedad de drapeado.

20 La presión de la línea empleada durante el prensado en caliente de la película B de resina es de 0,1 a 10 kg/cm, preferentemente de 0,5 a 6 kg/cm. Cuando la presión de la línea es inferior a 0,1 kg/cm, el material preimpregnado primario y la película B de resina no se adhieren entre sí suficientemente. Cuando la presión de la línea excede de 10 kg/cm, la composición [B] de resina epoxi que constituye la película B de resina y la composición [A] de resina epoxi que constituye el material preimpregnado primario se mezclan entre sí, lo que invita a una reacción con el agente de curado. Como resultado, el material preimpregnado obtenido, cuando se almacena durante un período prolongado, provoca la reducción en la adherencia y la propiedad de drapeado.

En el material preimpregnado de la Fig. 1, fabricado por el método anteriormente mencionado, una composición [A] 113 de resina epoxi se impregna en una capa de fibra de refuerzo.

30 La velocidad de fabricación del material preimpregnado no está restringida particularmente. Sin embargo, es al menos 0,1 m/min, preferentemente al menos 1 m/min, en particular preferentemente al menos 5 m/min en vista de la productividad y la economía.

35 Cada una de la película A de resina y la película B de resina puede ser producidas por un método conocido. Por ejemplo, la película A o B de resina puede ser producida por moldeo de la composición [A] o [B] de resina epoxi en un sustrato (p. ej., papel de liberación o película de liberación) usando un recubridor de troquel, un aplicador, un recubridor de rodillo inverso, un recubridor de coma, un recubridor de cuchilla o similares. La temperatura de la resina en la producción de la película se fija adecuadamente dependiendo de la formulación y la viscosidad de la composición de resina usada.

40 El espesor de la película B de resina es preferentemente de 2 µm a 30 µm, en particular preferentemente de 5 a 20 µm. Cuando el espesor es inferior a 2 µm, el material preimpregnado obtenido tiene una baja adherencia. Cuando el espesor excede de 30 µm, el material preimpregnado obtenido tiende a tener baja capacidad de manejo y moldeo de precisión cuando se moldea en un material compuesto.

45 El material preimpregnado de la Fig. 1 se puede fabricar no solo por el método anteriormente mencionado, sino también, por ejemplo, por laminación de la película A de resina y la película B de resina en orden en un lado o en ambos lados en la dirección del espesor de la capa de fibras de refuerzo y después someténdolas a prensado en caliente en una sola etapa. En este caso, es necesario que el prensado en caliente se realice a una temperatura baja con el fin de evitar la difusión del agente de curado contenido en la composición [A] de resina epoxi en la composición [B] de resina epoxi.

50 En el material preimpregnado de la Fig. 1, el contenido del sustrato de fibra de refuerzo es preferentemente de 40 a 80 % en masa, particularmente preferentemente de 50 a 70 % en masa. Cuando el contenido es inferior a 40 % en masa, el material compuesto fabricado usando el material preimpregnado tiene una baja resistencia, etc. Cuando el contenido excede de 80 % en masa, la cantidad de resina impregnada en la capa de fibras de refuerzo es insuficiente. Como resultado, aparecen huecos, etc., en el material compuesto fabricado usando el material preimpregnado.

60 El material preimpregnado de la Fig. 1 puede contener un estabilizador, un agente de liberación, una carga, un agente colorante, etc., siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado.

65 En el material preimpregnado de la primera realización de la presente invención, el agente de curado contenido en la composición [A] de resina epoxi se difunde en la composición [B] de resina epoxi mediante el calentamiento realizado para dar lugar a una reacción de curado. De este modo, tanto la composición [A] de resina epoxi como la composición [B] de resina epoxi se curan.

[Realización de la presente invención] (material preimpregnado en el que la capa superficial contiene un agente de curado)

5 El material preimpregnado de la presente invención se describe a continuación.

(1) Estructura del material preimpregnado

El material preimpregnado de la presente invención es un material preimpregnado que comprende:

10 un material preimpregnado primario compuesto por un sustrato de fibra de refuerzo y una composición [C] de resina epoxi impregnada en la capa de fibra de refuerzo formada por el sustrato de fibra de refuerzo, y una capa superficial compuesta por una composición [D] de resina epoxi, formada en un lado o en ambos lados del material preimpregnado primario, en el que el material preimpregnado primario y la capa superficial están integrados en una sola pieza.

La Fig. 3 es un dibujo esquemático que muestra la sección del material preimpregnado de la presente invención. En la Fig. 3, 200 es un material preimpregnado y 210 es un material preimpregnado primario. El material preimpregnado primario 210 está constituido por una capa de fibra de refuerzo compuesta por una fibra de carbono 211 y una composición [C] 213 de resina epoxi impregnada en la capa de fibra de refuerzo. En la superficie del material preimpregnado primario 210 se forma una capa superficial compuesta por una composición [D] 215 de resina integralmente con el material preimpregnado primario 210.

En el material preimpregnado de la presente invención, la relación de masas de la resina epoxi contenida en la composición [C] de resina epoxi y la resina epoxi contenida en la composición [D] de resina epoxi es preferentemente de 9:1 a 1:1.

(2) Material preimpregnado primario

30 En la presente invención, el material preimpregnado primario está compuesto por una capa de fibra de refuerzo presente en la porción central de la sección del material preimpregnado y una composición [C] de resina epoxi impregnada en la capa de fibra de refuerzo. El material preimpregnado primario se muestra como el material preimpregnado primario 210 en la Fig. 4(b) y la Fig. 4(c).

35 El tipo y la forma del sustrato de fibra de refuerzo usado en el material preimpregnado primario son los mismos que los del sustrato de fibra de refuerzo descrito con respecto a la Fig. 1.

(3) Composición [C] de resina epoxi

40 La composición [C] de resina epoxi es una composición de resina epoxi que contiene al menos una resina epoxi y una resina termoplástica, pero que no contiene ningún agente de curado. Cada componente usado en la composición [C] de resina epoxi se describe a continuación.

(i) Resina epoxi

45 El tipo, la cantidad y la forma de la resina epoxi usada en la presente invención son los mismos que los de la resina epoxi descrita con respecto a la Fig. 1, excepto por el punto siguiente.

50 La cantidad de la resina epoxi trifuncional es preferentemente de al menos 30 % en masa, en particular preferentemente 30 a 80 % en masa en relación a la cantidad total de las resinas epoxi usadas en la composición [C] de resina epoxi y la composición [D] de resina epoxi (en lo sucesivo en este documento, la cantidad total se denomina "cantidad total de resina epoxi" en algunos casos). Cuando la cantidad excede el 80 % en masa, el material preimpregnado obtenido tiene baja capacidad de manejo en algunos casos.

55 La cantidad de la resina epoxi trifuncional es preferentemente de al menos 10 % en masa, en particular preferentemente 20 a 85 % en masa en relación a la cantidad de resina epoxi contenida en la composición [C] de resina epoxi.

(ii) Agente de curado

60 La composición [C] de resina epoxi no contiene ningún compuesto para el curado de la resina epoxi.

(iii) Resina termoplástica

65 El tipo, la cantidad y la forma de la resina termoplástica usada en la presente invención son los mismos que los de la resina termoplástica descrita con respecto a la Fig. 1, excepto por el punto siguiente.

5 Con el fin de obtener un material compuesto de mayor resistencia al impacto, es necesario que la composición [C] de resina epoxi contenga una resina termoplástica soluble en resina epoxi o una resina termoplástica insoluble en resina epoxi. Preferentemente, la composición [C] de resina epoxi contiene tanto una resina termoplástica soluble en resina epoxi como una resina termoplástica insoluble en resina epoxi.

10 La cantidad de la resina termoplástica soluble en resina epoxi contenida en la composición [C] de resina epoxi es preferentemente de 5 a 60 partes en masa en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi contenidas en la composición [C] de resina epoxi, en vista de la procesabilidad del material preimpregnado primario.

(4) Composición [D] de resina epoxi

15 La composición [D] de resina epoxi está compuesta por al menos una resina epoxi, un agente de curado de la misma, y una resina termoplástica soluble en resina epoxi disuelta en una resina epoxi. En la Fig 4(c), la composición [D] de resina epoxi es un componente que constituye la capa superficial 215a del material preimpregnado de la segunda realización. Cada componente que constituye la composición [D] de resina epoxi se describe a continuación.

20 (i) Resina epoxi

El tipo, la cantidad y la forma de la resina epoxi usada en la composición [D] de resina epoxi son los mismos que los de la resina epoxi descrita con respecto a la Fig. 1.

25 (ii) Agente de curado

El tipo del agente de curado usado en la presente invención es el mismo que el del agente de curado descrito con respecto a la Fig. 1.

30 La cantidad del agente de curado contenido en la composición [D] de resina epoxi es una cantidad que es adecuada para curar todas las resinas epoxi usadas en la composición [C] de resina epoxi y la composición [D] de resina epoxi, y se controla adecuadamente dependiendo de los tipos de resina epoxi usada y el agente de curado usado. Por ejemplo, cuando se usa un compuesto de diamina aromática como agente de curado, la cantidad del mismo es preferentemente de 25 a 55 partes en masa en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi totales. Desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento, la cantidad de agente de curado es de 50 a 300 partes en masa, en particular preferentemente de 100 a 200 partes en masa, en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi contenidas en la composición [D] de resina epoxi.

(iii) Resina termoplástica

40 La composición [D] de resina epoxi contiene una resina termoplástica disuelta en una resina epoxi. La resina termoplástica combinada en la composición [D] de resina epoxi es una resina termoplástica soluble en resina epoxi.

45 El tipo y la forma de la resina termoplástica soluble en resina epoxi son los mismos que los de la resina termoplástica soluble en resina epoxi descrita con respecto a la Fig. 1.

50 El contenido de la resina termoplástica soluble en resina epoxi contenida en la composición [D] de resina epoxi es de 5 a 50 partes en masa, en particular preferentemente de 15 a 40 partes en masa en relación a 100 partes en masa de las resinas epoxi contenidas en la composición [D] de resina epoxi. Con un contenido de menos de 5 partes en masa, el material compuesto fabricado usando el material preimpregnado obtenido tiene una resistencia al impacto insuficiente en algunos casos. Con un contenido que excede las 50 partes en masa, la composición [D] de resina epoxi tiene una viscosidad sorprendentemente alta y tiene baja capacidad de manejo en algunos casos.

(5) Método de fabricación del material preimpregnado

55 El método de fabricación del material preimpregnado de la presente invención es el mismo que el método anteriormente descrito para la fabricación del material preimpregnado de la Fig. 1, excepto porque la composición [A] de resina epoxi, la composición [B] de resina epoxi, la película A de resina y la película B de resina en la primera realización se sustituyen respectivamente por la composición [C] de resina epoxi, la composición [D] de resina epoxi, la película C de resina y la película D de resina.

60 En el material preimpregnado de la presente invención, fabricado por el método anteriormente mencionado, una composición [C] 213 de resina epoxi se impregna en una capa de fibra de refuerzo, como se muestra en la Figura 3.

65 El material preimpregnado de la presente invención puede contener un estabilizador, un agente de liberación, una carga, un agente colorante, etc., siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado.

En el material preimpregnado de la presente invención, el agente de curado contenido en la composición [D] de resina epoxi se difunde en la composición [C] de resina epoxi mediante el calentamiento realizado para dar lugar a una reacción de curado. De este modo, tanto la composición [C] de resina epoxi como la composición [D] de resina epoxi se curan.

5 Las pluralidades de los materiales preimpregnados de la presente invención se laminan y el laminado se moldea y se cura por un método habitual, por el que un material compuesto puede ser fabricado. Como método de moldeo, se pueden mencionar, por ejemplo, método de moldeo de prensa, método de moldeo en autoclave, método de la cinta lapeada y el método de moldeo por presión interna.

10 El material compuesto obtenido usando el material preimpregnado de la presente invención se usa preferentemente en un elemento estructural para un avión, un aviador de molino de viento, un tablero lateral de automóvil, aplicaciones Informáticas (p. ej., una bandeja de IC o una cubierta de ordenador portátil PC), y aplicaciones deportivas (p. ej., una varilla de club de golf y una raqueta de tenis).

15 Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle por medio de Ejemplos. En los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos, los componentes y métodos de ensayo usados son los siguientes.

20 [Componentes]

(Capa de fibra de refuerzo)

25 Como capa de fibra de refuerzo, se usó una hebra de fibra de carbono que tenía una resistencia a la tracción de 5.800 MPa (590 kgf/mm²) y un módulo de elasticidad de 310 GPa (32 tf/mm²).

(Resina termoendurecible)

- 30
- Araldite Y0600 (nombre comercial) (en lo sucesivo en este documento descrita como "MY 0600"): una resina epoxi de tipo glicidilamina (grupo trifuncional) producida por Huntsman Advanced Materials Co. Ltd
 - Araldite MY0510 (nombre comercial) (en lo sucesivo en este documento descrita como "MY0510"): una resina epoxi de tipo glicidilamina (grupo trifuncional) producida por Huntsman Advanced Materials Co. Ltd
 - 35 • Sumi Epoxy ELM100 (nombre comercial) (en lo sucesivo en este documento descrito como "ELM100"): una resina epoxi de tipo glicidilamina (grupo trifuncional) producida por Sumitomo Chemical Co., Ltd.
 - Epikote 604 (nombre comercial) (en lo sucesivo en este documento descrito como "jER604"): una resina epoxi de tipo glicidilamina (grupo tetrafuncional) producida por Japan Epoxy Resin Co., Ltd.
 - Epikote 828 (nombre comercial) (en lo sucesivo en este documento descrito como "jER828"): una resina epoxi de tipo glicidilamina (grupo bifuncional) producida por Japan Epoxy Resin Co., Ltd.

40 (Resina termoplástica)

- PES-5003P (nombre comercial): una poliétersulfona (diámetros de partícula: de 3 a 40 µm) producida por Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- 45 • TR-55 (nombre comercial): GRILAMID (diámetros de partícula: de 5 a 35 µm) producido por EMS-CHEMIE (Japón) Ltd.

(Agente de curado)

- 50
- 3,3'-diaminodifenilsulfona (en lo sucesivo en este documento descrita como "3,3'-DDS"): un agente de curado de tipo amina aromática producido por NIHON GOSEI KAKO Co., Ltd.
 - 4,4'-diaminodifenilsulfona (en lo sucesivo en este documento descrita como "4,4'-DDS"): un agente de curado de tipo amina aromática producido por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.

55 [Absorción de agua]

Un material preimpregnado se cortó en un tamaño de 100 x 100 mm y se pesó para determinar la masa (M1). A continuación, el material preimpregnado cortado se sumergió en agua en un desecador. La presión dentro del desecador se redujo a 10 kPa o menos para sustituir el aire en el interior del material preimpregnado con agua. El material preimpregnado se sacó fuera del agua; el agua en la superficie del material preimpregnado se retiró por secado y el material preimpregnado se pesó para determinar la masa (M2). Usando estos valores de medición, la absorción de agua del material preimpregnado se calculó a partir de la siguiente fórmula.

$$65 \text{ Absorción de agua (\%)} = [(M2-M1)/M1] \times 100$$

ES 2 661 253 T3

- M1: Masa (g) del material preimpregnado
M2: Masa (g) del material preimpregnado después de la absorción de agua

[Estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente]

5 Un material preimpregnado se almacenó durante 10 días a una temperatura de 26,7 °C y a una humedad de 65 %. A continuación, el material preimpregnado se cortó y se laminó en un molde para evaluar la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente. El resultado de la evaluación se indicó mediante los siguientes criterios (○~X).

10 ○: El material preimpregnado después de un almacenamiento suficiente sigue a la laminación en molde y muestra casi el mismo estado que justo después de la producción.

15 Δ: El material preimpregnado provoca una reacción de curado durante el almacenamiento y, después del almacenamiento, tiene un ligero deterioro de la adherencia y la propiedad de drapeado, pero el material preimpregnado después del almacenamiento sigue a la laminación en molde y se puede usar sin ningún problema.

20 X: El material preimpregnado provoca una reacción de curado durante el almacenamiento y, después del almacenamiento, tiene una adherencia y propiedad de drapeado sorprendentemente reducidas, y el material preimpregnado después del almacenamiento es difícil de laminar en un molde.

[Adherencia]

25 La adherencia del material preimpregnado se midió mediante el siguiente método usando un probador de adherencia TAC-II (RHESCA CO., LTD.). Un material preimpregnado se encontraba en una fase de ensayo y se mantuvo a 27 °C, y una sonda de adherencia (fabricada por SUS) de 5 mm de diámetro, que se mantenía a 27 °C se dejó que tocara el material preimpregnado en una carga inicial de 100 gf. La sonda de adherencia fue liberada del material preimpregnado a una velocidad de ensayo (velocidad de liberación) de 10 mm/s, y el valor máximo de la resistencia que la sonda de adherencia recibió para la liberación, se registró como valor de carga. Este ensayo de sonda de adherencia se realizó para un material preimpregnado justo después de la producción y para un material preimpregnado obtenido mediante el almacenamiento del anterior material preimpregnado durante 10 días a una temperatura de 26,7 °C y a una humedad de 65 %. Los resultados de ensayo se indicaron mediante los siguientes criterios (○~X).

35 ○: El valor de la carga del ensayo de la sonda de adherencia realizado justo después de la producción del material preimpregnado es de 200 gf o mayor y el valor de la carga del ensayo de la sonda de adherencia realizado después de 10 días de almacenamiento es del 50 al 100 % del valor anterior (en lo sucesivo en este documento, esta relación también se denomina "retención de adherencia").

40 Δ: El valor de la carga del ensayo de la sonda de adherencia realizado justo después de la producción del material preimpregnado es de 200 gf o mayor y la retención de adherencia después de 10 días de almacenamiento es de 25 a 50 %.

X: El valor de la carga del ensayo de la sonda de adherencia realizado justo después de la producción del material preimpregnado es de 200 gf o mayor y la retención de adherencia después de 10 días de almacenamiento es de 0 a 25 %.

45 [Propiedad de drapeado]

50 La propiedad de drapeado del material preimpregnado se midió mediante el siguiente ensayo basado en la norma ASTM D 1388. Un material preimpregnado se cortó en una dirección de 0° y 90° (en relación a la dirección de la fibra) y se midió para determinar la propiedad de drapeado (rigidez a la flexión, mg·cm) a una inclinación de 41,5° (ángulo de inclinación). Esta medición se realizó para un material preimpregnado justo después de la producción y para un material preimpregnado obtenido mediante el almacenamiento del anterior material preimpregnado durante un período determinado a una temperatura de 26,7 °C y a una humedad de 65 %. Los resultados de medición se indicaron mediante los siguientes criterios (○~X).

55 ○: La propiedad de drapeado después de 20 días sigue siendo la misma que justo después de la producción del material preimpregnado.

Δ: La propiedad de drapeado después de 10 días sigue siendo la misma que justo después de la producción del material preimpregnado, pero la propiedad de drapeado disminuyó ligeramente desde entonces.

60 X: La propiedad de drapeado después de 10 días fue inferior que justo después de la producción del material preimpregnado y era de un nivel en el que el uso real del material preimpregnado era cuestionable.

[Resistencia a la compresión después del impacto (CDI)]

65 Un material preimpregnado se laminó para obtener un laminado que tenía una estructura de laminación [+45/0/-45/90]_{3s}. El laminado se sometió a moldeo durante 2 horas en las condiciones de 0,59 MPa y 180 °C, mediante un método habitual de moldeo por autoclave de vacío. El material moldeado obtenido se cortó en un tamaño de 101,6

mm (anchura) x 152,4 mm (longitud) para obtener una muestra de ensayo para el ensayo de resistencia a la compresión después de impacto (CDI). Usando esta muestra de ensayo, se midió la CDI después de un impacto de 30,5 J.

5 [Tenacidad laminar (Glc)]

Un material preimpregnado se cortó en un tamaño determinado y se laminó en 10 capas en una dirección 0° para producir un laminado. Entre dos de dichos laminados se colocó una película de liberación con el fin de generar una grieta inicial y se integraron para obtener un laminado de material preimpregnado que tenía una estructura de laminación [0]₂₀. El laminado del material preimpregnado se sometió a moldeo durante 2 horas en las condiciones de 0,59 MPa (presión) y 180 °C, usando un método habitual de moldeo por autoclave de vacío. El material moldeado (material compuesto) obtenido se cortó en un tamaño de 12,7 mm (anchura) x 304,8 mm (longitud) para obtener una muestra de ensayo para el ensayo de tenacidad de fractura interlaminar en modo I (Glc). Usando un método de ensayo para la tenacidad de fractura interlaminar de doble viga en voladizo (método DCB), se midieron la longitud de crecimiento de la grieta, la carga, y el desplazamiento de apertura de la grieta para calcular Glc.

[Tenacidad de fractura interlaminar en modo II (GIIc)]

Un material preimpregnado se cortó en un tamaño determinado y se laminó en 10 capas en una dirección 0° para producir un laminado. Entre dos de dichos laminados se colocó una película de liberación con el fin de generar una grieta inicial y se integraron para obtener un laminado de material preimpregnado que tenía una estructura de laminación [0]₂₀. El laminado del material preimpregnado se sometió a moldeo durante 2 horas en las condiciones de 0,59 MPa (presión) y 180 °C, usando un método habitual de moldeo por autoclave de vacío. El material moldeado (material compuesto) obtenido se cortó en un tamaño de 12,7 mm (anchura) x 304,8 mm (longitud) para obtener una muestra de ensayo para el ensayo de la tenacidad de fractura interlaminar en modo II (GIIc). Usando esta muestra de ensayo, se realizó el ensayo GIIc.

Para el ensayo GIIc, se realizó un ensayo ENF (ensayo de flexión de uniones dentadas) en el que se aplica la carga de flexión en tres puntos.

La muestra de ensayo se colocó en dos puntos de apoyo (la distancia entre los dos puntos de apoyo fue de 101,6 mm) de modo que el extremo delantero de la película de PTFE (la película de liberación anteriormente mencionada colocada entre dos laminados), de 25 µm de espesor era distante de un punto de apoyo por 38,1 mm. Una carga de flexión se aplicó a la muestra de ensayo a una velocidad de 2,54 mm/min para generar una grieta inicial.

A continuación, la muestra de ensayo se colocó en los puntos de apoyo de modo que el extremo delantero de la grieta inicial era distante del punto de apoyo anteriormente mencionado por 25,4 mm. Una carga de flexión se aplicó a la muestra de ensayo a una velocidad de 2,54 mm/min.

De manera similar, la muestra de ensayo se colocó de manera que el extremo delantero de la grieta generada anteriormente era distante del punto de apoyo por 25,4 mm. Una carga de flexión se aplicó a la muestra de ensayo a una velocidad de 2,54 mm/min. De este modo, el ensayo de flexión se realizó tres veces y GIIc se calculó a partir de la carga-carrera de cada ensayo de flexión.

[Ejemplos 1 a 11 (no forman parte de la presente invención), Ejemplos comparativos 1 y 2]

Al principio, los componentes que se muestran en la Tabla 1 o 2 se mezclaron a 80 °C durante 30 minutos usando un agitador para preparar composiciones [A] de resina epoxi y composiciones [B] de resina epoxi. Cada composición [A] de resina epoxi y cada composición [B] de resina epoxi se recubrieron por separado sobre una película de liberación usando una máquina aplicadora de película, para obtener cada película A de resina y cada película B de resina.

A continuación, la hebra de fibra de carbono anteriormente mencionada se alimentó (190 g/m²) en una dirección entre dos mismas películas A de resina. Estas se pasaron a través de un rodillo caliente (10 kg/cm, 130 °C) para obtener cada material preimpregnado primario.

A continuación, el material preimpregnado primario se alimentó entre dos mismas películas B de resina. Estas se pasaron a través de un rodillo caliente (1,5 kg/cm, 70 °C) para obtener cada material preimpregnado.

El contenido de resinas en el material preimpregnado fue de 33 % en masa. Las propiedades de cada material preimpregnado obtenido se muestran en la Tabla 1 o la Tabla 2.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	
Composición [A] de resina (partes en masa)	MY0600	35	20		35		50	35				
	MY0510			35								
	ELM100			35	35				35			
	JER604	65	80	65	65		50	65	100	65		
	JER828					65					100	
	de	65	65	65	65	60	65		63		60	
	Agente curado											
	3,3'-DDS							65				
	4,4'-DDS											
	PES5003P	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	
Composición [B] de resina (partes en masa)	TR-55	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
	MY0600	100	100			100	50	100				
	MY0510			100								
	ELM100				100					100		
	JER604						50					
	JER828										100	
	PES5003P	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	Relación de masas de [A] y [B] (como resina epoxi)	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:7
	Resinas epoxi trifuncionales	50	39	50	50	50	50	50	50	0	50	0
	Otras resinas epoxi	50	61	50	50	50	50	50	50	100	50	100
Agente de curado	50	50	50	50	46	46	50	50	48	50	35	
Resinas termoplásticas	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	56	
Absorción de agua (%)	10	10	10	8	8	8	9	10	14	8	8	
Resultados del ensayo	Estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente	Δ	○	○	○	○	Δ	○	○	○	○	
	Adherencia	○	○	○	○	○	Δ	○	○	○	○	
	Propiedad de drapeado	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	○	○	○	○	
	CDI MPa (ksi)	351,6 (51)	351,6 (48)	351,6 (46)	351,6 (46)	310,2 (45)	317,1 (46)	351,6 (51)	289,6 (42)	296,5 (43)	282,6 (41)	255,1 (37)
	Glc kJ/m ² (in-lb/in ²)	0,435 (2,5)	0,435 (2,4)	0,435 (2,2)	0,435 (2,2)	0,435 (2,2)	0,365 (2,1)	0,435 (2,5)	0,348 (2,0)	0,365 (2,1)	0,331 (1,9)	0,261 (1,5)
	Gllc kJ/m ² (in-lb/in ²)	2,26 (13)	2,09 (12)	1,83 (10,5)	1,83 (10,5)	1,91 (11)	1,83 (10,5)	2,26 (13)	1,65 (9,5)	1,65 (10,5)	1,65 (9,5)	1,34 (7,7)

ES 2 661 253 T3

En el Ejemplo 1, CDI, Glc y Gllc (en lo sucesivo en este documento también denominadas “propiedades del material compuesto”) fueron muy altas; la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 55 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

- 5 En el Ejemplo 2, las propiedades del material compuesto fueron muy altas; la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 60 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

En el Ejemplo 3, las propiedades del compuesto fueron altas; la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 55 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

- 10 En el Ejemplo 4, las propiedades del compuesto fueron altas; la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 65 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

- 15 En el Ejemplo 5, las propiedades del compuesto fueron altas; la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 45% y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

En el Ejemplo 6, las propiedades del material compuesto fueron muy altas; la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 40% y la propiedad de drapeado fue buena.

- 20 En el Ejemplo 7, las propiedades del material compuesto fueron muy altas; la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 40% y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

- 25 En el Ejemplo 8, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 70 % y la propiedad de drapeado fue buena; sin embargo, las propiedades del material compuesto se redujeron ligeramente debido a que se usó 4,4'-DDS como agente de curado.

- 30 En el Ejemplo 9, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 80 % y la propiedad de drapeado fue buena; sin embargo, las propiedades del material compuesto se redujeron ligeramente porque no se usó resina epoxi de tipo glicidilamina trifuncional.

En el Ejemplo 10, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 55% y la propiedad de drapeado fue buena; sin embargo, las propiedades del material compuesto se redujeron ligeramente debido a que se usó 4,4'-DDS como agente de curado.

- 35 En el Ejemplo 11, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 80% y la propiedad de drapeado fue buena; sin embargo, las propiedades del material compuesto se redujeron ligeramente porque no se usó resina epoxi de tipo glicidilamina trifuncional.

Tabla 2

			Ej. comp 1	Ej. comp. 2
Composición [A] de resina (partes en masa)	Resina epoxi	MY0600	70	50
		jER604	30	50
	Agente de curado	3,3'-DDS	51	50
		Resina termoplástica	PES5003P	16
		TR-55	47	33
Composición [B] de resina (partes en masa)	Resina epoxi	MY0600		50
		jER604	100	50
	Agente de curado	3,3'-DDS	48	50
		Resina termoplástica	PES5003P	35
		TR-55	25	33
Relación de masas de [A] y [B] (como resina epoxi)			10:3	10:3
Formulación de resina del material preimpregnado (relación de masas)	Resinas epoxi trifuncionales		54	50
	Otras resinas epoxi		46	50
	Agente de curado		50	50
	Resinas termoplásticas		62	63
Resultados del ensayo	Absorción de agua (%)		8	14
	Estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente		X	X
	Adherencia		○	X
	Propiedad de drapeado		X	X
	CDI MPa (ksi)		351,6 (51)	351,6 (51)
	Glc kJ/m ² (in-lb/in ²)		0,417 (2,4)	0,417 (2,4)

ES 2 661 253 T3

	GIIc kJ/m ² (in-lb/in ²)	2,26 (13)	2,26 (13)
--	---	--------------	--------------

5 En el Ejemplo comparativo 1, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue buena en 52 %; sin embargo, la presencia de una alta concentración de una resina epoxi tipo glicidilamina trifuncional (MY0600) y un agente de curado (3,3'-DDS) en la capa interna causó una sorprendente reducción en la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente y en la propiedad de drapeado.

10 En el Ejemplo comparativo 2, la presencia de una alta concentración de MY0600 y un agente de curado (3,3'-DDS), tanto en la capa impregnada (capa interna) y la capa de adherencia (capa superficial) causó una sorprendente reducción en la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente, en la retención de la adherencia y en la propiedad de drapeado. La retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue muy baja en 10 %.

[Ejemplos comparativos 3 a 8]

15 Al principio, los componentes que se muestran en la Tabla 3 se mezclaron homogéneamente a 80 °C durante 30 minutos usando un agitador, para obtener cada composición de resina. La composición de resina se recubrió sobre una película de liberación usando una máquina aplicadora de película para obtener cada película de resina de 5 g/m² a 40 g/m².

20 A continuación, la hebra de fibra de carbono anteriormente mencionada se alimentó (190 g/m²) en una dirección entre dos mismas películas de resina obtenidas anteriormente. Estas se pasaron a través de un rodillo caliente (5 kg/cm, 130 °C) para obtener cada material preimpregnado.

25 El contenido de resinas en el material preimpregnado fue de 33 % en masa. Las propiedades de cada material preimpregnado obtenido se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

			Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8
Composición de resina (partes en masa)	Resina epoxi	MY0600	100	50			25	10
		MY0510			50			
		ELM100				100		
		jER604		50	50		75	90
	Agente de curado	3,3'-DDS	52	50	52	52	49	48
	Resina termoplástica	PES5003P	30	30	30	30	30	30
Resultados del ensayo	Absorción de agua (%)		26	26	26	20	30	32
	Estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente		X	X	X	X	Δ	○
	Adherencia		X	X	X	X	X	X
	Propiedad de drapeado		Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
	CDI MPa (ksi)		365,4 (53)	344,7 (50)	310,2 (45)	310,2 (45)	317,1 (46)	317,1 (43)
	GIIc kJ/m ² (in-lb/in ²)		0,435 (2,5)	0,400 (2,3)	0,383 (2,2)	0,383 (2,2)	0,383 (2,2)	0,383 (2,0)
	GIIc kJ/m ² (in-lb/in ²)		2,26 (13)	2,09 (12)	1,91 (11)	1,91 (11)	1,91 (11)	1,91 (10,5)

30 En los Ejemplos comparativos 3 a 6, la impregnación de resina en el material preimpregnado fue inferior porque la impregnación se realizó en una etapa. Además, debido a la presencia de una alta concentración de una resina epoxi de tipo glicidilamina trifuncional y su reacción de curado con 3,3'-DDS, la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente, la retención de la adherencia y la propiedad de drapeado fueron sorprendentemente bajas, lo que dificultó el uso de material preimpregnado. Cada material preimpregnado de los Ejemplos comparativos 3 a 6 tenía una retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento de 10 % o inferior.

35 En los Ejemplos comparativos 7 a 8, la impregnación de resina en el material preimpregnado fue inferior porque la impregnación se realizó en una etapa. Además, la resina de la capa superficial se hundió con el paso del tiempo y la adherencia del material preimpregnado cayó sorprendentemente, lo que dificultó el uso de material preimpregnado. Cada material preimpregnado de los Ejemplos comparativos 7 a 8 tenía una retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento de 10 % o inferior.

[Ejemplos 12 a 18 de acuerdo con la presente invención, Ejemplos comparativos 9 y 10]

Al principio, los componentes que se muestran en la Tabla 4 o 5 se mezclaron a 80 °C durante 30 minutos usando un agitador para preparar composiciones [C] de resina epoxi y composiciones [D] de resina epoxi. Cada composición [C] de resina epoxi y cada composición [D] de resina epoxi se recubrieron por separado sobre una película de liberación usando una máquina aplicadora de película, para obtener cada película C de resina y cada película D de resina.

A continuación, la hebra de fibra de carbono anteriormente mencionada se alimentó (190 g/m²) en una dirección entre dos mismas películas C de resina. Estas se pasaron a través de un rodillo caliente (15 kg/cm, 130 °C) para obtener cada material preimpregnado primario.

A continuación, el material preimpregnado primario se alimentó entre dos mismas películas D de resina. Estas se pasaron a través de un rodillo caliente (1,5 kg/cm, 70 °C) para obtener cada material preimpregnado.

El contenido de resinas en el material preimpregnado fue de 33 % en masa. Las propiedades de cada material preimpregnado obtenido se muestran en la Tabla 4 o la Tabla 5.

Tabla 4

		Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	
Composición [C] de resina (partes en masa)	Resina epoxi	MY0600	100	50	80	70		60	
		MY0510		50			100	20	
		ELM100						100	
		jER604			20	30		20	
	Resina termoplástica	PES5003P	33	33	33	33	33	33	
		TR-55	48	48	48	48	48	48	
Composición [D] de resina (partes en masa)	Resina epoxi	MY0600				10		20	
		jER604	100	100	100	90	100	100	80
	Agente de curado	3,3'-DDS	158	158	158	158	158	158	158
	Resina termoplástica	PES5003P	25	25	25	25	25	25	25
Relación de masas de [C] y [D] (como resina epoxi)		13:6	13:6	13:6	13:6	13:6	13:6	13:6	
Formulación de resina del material preimpregnado (relación de masas)	Resinas epoxi trifuncionales		68	68	55	51	68	68	61
	Otras resinas epoxi		32	32	45	49	32	32	39
	Agente de curado		50	50	50	50	50	50	50
	Resinas termoplásticas		63	63	63	63	63	63	63
Resultados del ensayo	Absorción de agua (%)		10	10	10	8	8	8	9
	Estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente		○	○	○	○	Δ	○	Δ
	Adherencia		○	○	○	○	Δ	Δ	Δ
	Propiedad de drapeado		○	○	Δ	Δ	Δ	○	Δ
	CDI MPa (ksi)		351,6 (51)	351,6 (48)	351,6 (46)	351,6 (46)	351,6 (45)	351,6 (46)	351,6 (46)
	Glc kJ/m ² (in-lb/in ²)		0,435 (2,5)	0,435 (2,4)	0,383 (2,2)	0,383 (2,2)	0,383 (2,2)	0,365 (2,1)	0,435 (2,5)
	Gllc kJ/m ² (in-lb/in ²)		2,26 (13)	2,26 (12)	2,26 (11)	2,26 (10,5)	2,26 (11)	2,26 (11)	2,26 (12)

En el Ejemplo 12, las propiedades del material compuesto fueron muy altas, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 65 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

En el Ejemplo 13, las propiedades del material compuesto fueron muy altas, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 60 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

En el Ejemplo 14, las propiedades del compuesto fueron altas, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 55 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

En el Ejemplo 15, las propiedades del compuesto fueron altas, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 65 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

En el Ejemplo 16, las propiedades del compuesto fueron altas, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 45 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

En el Ejemplo 17, las propiedades del compuesto fueron altas, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 40 % y la propiedad de drapeado fue buena.

5 En el Ejemplo 18, las propiedades del compuesto fueron altas, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue del 40 % y la propiedad de drapeado fue relativamente buena.

Tabla 5

			Ej. comp 9	Ej. comp 10
Composición [C] de resina (partes en masa)	Resina epoxi	MY0600	70	50
		jER604	30	50
	Agente de curado	3,3'-DDS	51	50
		4,4'-DDS		
	Resina termoplástica	PES5003P	16	30
TR-55		47	33	
Composición [D] de resina (partes en masa)	Resina epoxi	MY0600		50
		jER604	100	50
	Agente de curado	3,3'-DDS	48	50
		PES5003P	35	30
	Resina termoplástica	TR-55	25	33
Relación de masas de [C] y [D] (como resina epoxi)			13:6	13:6
Formulación de resina del material preimpregnado (relación de masas)	Resinas epoxi trifuncionales		48	50
	Otras resinas epoxi		52	50
	Agente de curado		50	50
	Resinas termoplásticas		62	63
Resultados del ensayo	Absorción de agua (%)		8	14
	Estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente		X	X
	Adherencia		○	X
	Propiedad de drapeado		X	X
	CDI MPa (ksi)		351,6 (51)	351,6 (51)
	Glc kJ/m ² (in-lb/in ²)		0,417 (2,4)	0,417 (2,4)
	GIIc kJ/m ² (in-lb/in ²)		2,26 (13)	2,26 (13)

10 En el Ejemplo comparativo 9, la retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue buena en 52 %; sin embargo, la presencia de una alta concentración de una resina epoxi tipo glicidilamina trifuncional (MY0600) y un agente de curado (3,3'-DDS) en la capa interna causó una sorprendente reducción en la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente y en la propiedad de drapeado.

15 En el Ejemplo comparativo 10, la presencia de una alta concentración de una resina epoxi tipo glicidilamina trifuncional (MY0600) y un agente de curado (3,3'-DDS), tanto en la capa impregnada (capa interna) y la capa de adherencia (capa superficial) causó una sorprendente reducción en la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente, en la retención de la adherencia y en la propiedad de drapeado. La retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento fue muy baja en 10 %.

20 **[Ejemplos comparativos 11 a 16]**

Al principio, los componentes que se muestran en la Tabla 6 se mezclaron homogéneamente a 80 °C durante 30 minutos usando un agitador, para obtener cada composición de resina. La composición de resina se recubrió sobre una película de liberación usando una máquina aplicadora de película para obtener cada película de resina de 5 g/m² a 40 g/m².

A continuación, la hebra de fibra de carbono anteriormente mencionada se alimentó (190 g/m²) en una dirección entre dos mismas películas A de resina. Estas se pasaron a través de un rodillo caliente (5 kg/cm, 130 °C) para obtener cada material preimpregnado.

30 El contenido de resinas en el material preimpregnado fue de 33 % en masa. Las propiedades de cada material preimpregnado obtenido se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

			Ej. comp. 11	Ej. comp. 12	Ej. comp. 13	Ej. comp. 14	Ej. comp. 15	Ej. comp. 16
Composición de resina (partes en masa)	Resina epoxi	MY0600	100	50			25	10
		MY0510			50			
		ELM100				100		
		jER604		50	50		75	90
	Agente de curado	3,3'-DDS	52	50	52	52	49	48
	Resina termoplástica	PES5003P	31	31	31	31	31	31
TR-55		32	32	32	32	32	32	
Resultados del ensayo	Absorción de agua (%)		26	26	26	20	30	32
	Estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente		X	X	X	X	Δ	○
	Adherencia		X	X	X	X	X	X
	Propiedad de drapeado		Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
	CDI MPa (ksi)		365,4 (53)	344,7 (50)	310,2 (45)	310,2 (45)	317,1 (46)	296,5 (43)
	Glc kJ/m ² (in-lb/in ²)		0,435 (2,5)	0,400 (2,3)	0,383 (2,2)	0,383 (2,2)	0,383 (2,2)	0,348 (2,0)
	Gllc kJ/m ² (in-lb/in ²)		2,26 (13)	2,09 (12)	1,91 (11)	1,91 (11)	1,91 (11)	1,83 (10,5)

- 5 En los Ejemplos comparativos 11 a 16, la impregnación de resina en el material preimpregnado fue inferior porque la impregnación se realizó en una etapa. Además, debido a la presencia de una alta concentración de una resina epoxi de tipo glicidilamina trifuncional y su reacción con 3,3'-DDS, la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente, la retención de la adherencia y la propiedad de drapeado fueron sorprendentemente bajas, lo que dificultó el uso de material preimpregnado. Cada material preimpregnado de los Ejemplos comparativos 11 a 16 tenía una retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento de 10 % o inferior.
- 10 En los Ejemplos comparativos 15 a 16, la impregnación de resina en el material preimpregnado fue inferior porque la impregnación se realizó en una etapa. Además, la resina de la capa superficial se hundió con el paso del tiempo y la adherencia del material preimpregnado cayó sorprendentemente, lo que dificultó el uso de material preimpregnado. Cada material preimpregnado de los Ejemplos comparativos 15 a 16 tenía una retención de la adherencia después de 10 días de almacenamiento de 10 % o inferior.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un material preimpregnado que comprende:

5 un material preimpregnado primario compuesto por un sustrato de fibra de refuerzo y una primera composición de resina epoxi ([C]) que contiene al menos una resina epoxi y una resina termoplástica pero que no contiene ningún agente de curado para la resina epoxi, impregnada en una capa de fibra de refuerzo formada por el sustrato de fibra de refuerzo y,
 10 una capa superficial compuesta por una segunda composición de resina epoxi ([D]) que contiene al menos una resina epoxi, de 50 a 300 partes en masa de un agente de curado para la resina epoxi en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en la capa superficial y una resina termoplástica soluble en resina epoxi disuelta en la resina epoxi, estando la capa superficial formada en un lado o en ambos lados del material preimpregnado primario,
 15 **caracterizado por que** la capa superficial contiene de 5 a 50 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxi en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en la capa superficial.

2. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de curado es diciandiamida, isómeros de agentes de curado de aminas aromáticas y ésteres de ácido aminobenzoico.

20 3. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que del 30 al 80 % en masa de la cantidad total de las resinas epoxi contenidas en la primera composición de resina epoxi ([C]) y en la segunda composición de resina epoxi ([D]) es una resina epoxi trifuncional.

25 4. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina termoplástica contenida en la primera composición de resina epoxi ([C]) contiene al menos una resina termoplástica soluble en resina epoxi.

5. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la resina termoplástica soluble en resina epoxi es al menos un tipo seleccionado de entre poliétersulfona, polisulfona, polieterimida y policarbonato.

30 6. El material preimpregnado de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en el que la primera composición de resina epoxi ([C]) contiene además una resina termoplástica insoluble en resina epoxi.

7. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la resina termoplástica insoluble en resina epoxi es al menos un tipo seleccionado de entre nailon amorfo, nailon 6, nailon 12 y poliimida amorfa.

35 8. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de curado contenido en la segunda composición [D] de resina epoxi es un compuesto de diamina aromática.

40 9. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto de diamina aromática es 3,3'-diaminodifenilsulfona.

10. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato de fibra de refuerzo es fibra de carbono.

45 11. El material preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de curado para la resina epoxi es un compuesto de diamina aromática y el contenido del agente de curado es de 25 a 55 partes en masa en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi total.

12. Un método de fabricación de un material preimpregnado, que comprende:

50 impregnar una primera composición de resina epoxi [C] que tiene la siguiente formulación, en una capa de fibra de refuerzo formada por un sustrato de fibra de refuerzo para obtener un material preimpregnado primario, después, colocar, en un lado o en ambos lados del material preimpregnado primario, una segunda composición de resina epoxi [D] que tiene la siguiente formulación, para hacer que la composición de resina epoxi [D] se integre con el material preimpregnado primario;
 55 en donde la primera composición de resina epoxi [C] contiene al menos una resina epoxi y una resina termoplástica pero que no contiene ningún agente de curado para la resina epoxi y la segunda composición de resina epoxi [D] contiene al menos una resina epoxi, de 50 a 300 partes en masa de un agente de curado para la resina epoxi en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en la segunda composición de resina epoxi [D] y de 5 a 50 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxi en relación a 100 partes en masa de la resina epoxi disuelta en la resina epoxi.
 60

[Fig.1]

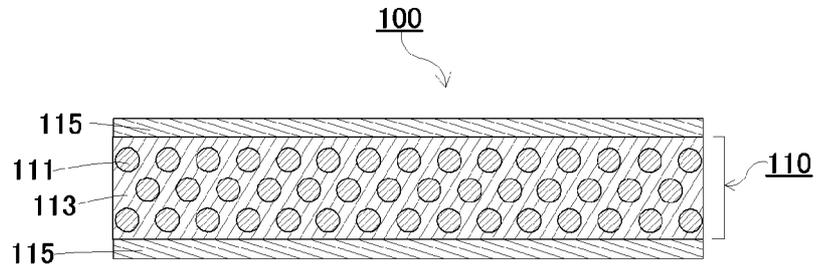


Fig.1

[Fig.2]

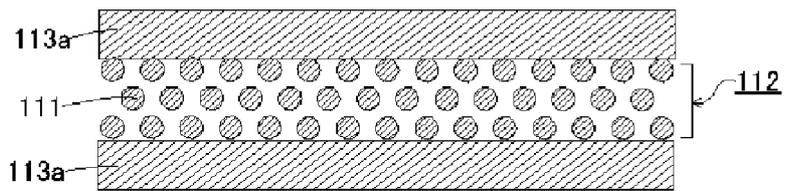


Fig.2(a)

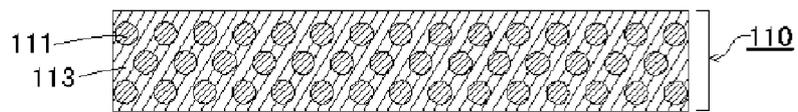


Fig.2(b)

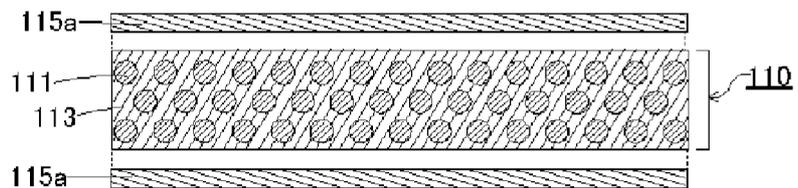


Fig.2(c)

[Fig.3]

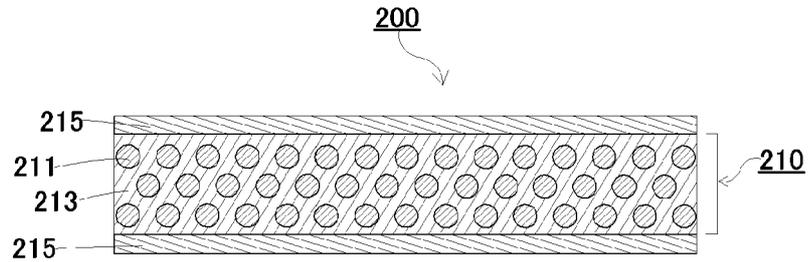


Fig.3

[Fig.4]

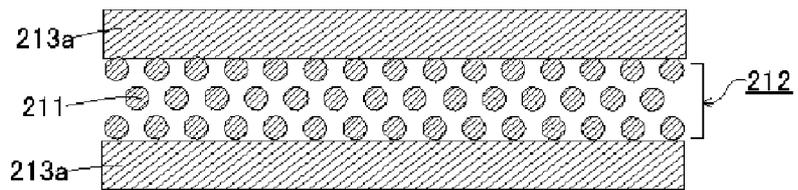


Fig.4(a)

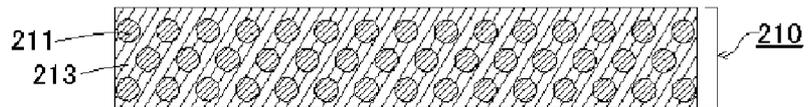


Fig.4(b)

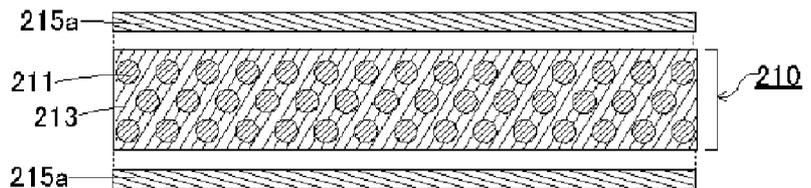


Fig.4(c)

[Fig.5]

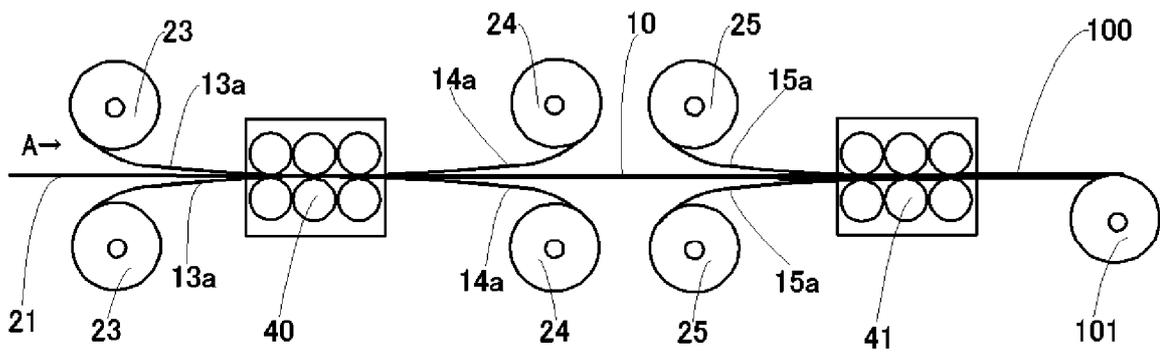


Fig. 5