

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 802**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
B29C 70/06 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2010 PCT/JP2010/067267**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2011 WO11040602**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2010 E 10820716 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2484711**

54 Título: **Método para producir material compuesto reforzado con fibras y material de molde resistente al calor y material estructural resistente al calor usando el material compuesto reforzado con fibras**

30 Prioridad:

02.10.2009 JP 2009230524

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2018

73 Titular/es:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:

MIURA, TEPPEI y
KANEKO, MANABU

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 802 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

Método para producir material compuesto reforzado con fibras y material de molde resistente al calor y material estructural resistente al calor usando el material compuesto reforzado con fibras

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir un material compuesto reforzado con fibras. En particular, la invención se refiere a un método para producir un material compuesto reforzado con fibras que es adecuado para uso como material de molde resistente al calor o un material estructural resistente al calor, así como materiales de molde resistentes al calor y materiales estructurales resistentes al calor obtenidos por el método.

Fundamento técnico

10 Un método de moldeo para materiales compuestos reforzados con fibras es un método que utiliza un material preimpregnado obtenido impregnando una resina de matriz, compuesta principalmente por una resina termoendurecible, en fibras de refuerzo, y se emplea en una amplia gama de usos desde aplicaciones de ocio deportivas hasta aplicaciones en aviones. El moldeo de un material compuesto reforzado con fibras usando un material base intermedio que comprende el material preimpregnado antes mencionado se realiza estratificando el material preimpregnado y luego sometándolo a calentamiento o a calentamiento y prensado para curar la resina termoendurecible en forma de la resina de matriz.

15 Los materiales preimpregnados se pueden clasificar en tipos de curado a baja temperatura (80-100°C), de curado a temperatura moderada (110-150°C) y de curado a alta temperatura (160-200°C), dependiendo de la temperatura de curado.

20 Los materiales preimpregnados que curan a baja temperatura se pueden curar y moldear en la proximidad de 90°C, teniendo una gama muy amplia de selección de materiales secundarios que se pueden usar en moldeo y permitiendo el uso de matrices de resina para moldeo, lo que permite una menor inversión en equipos. Por tanto, son ventajosos para moldear piezas muy variables en pequeñas cantidades. Sin embargo, dado que el curado y el moldeo se realizan próximos a 90°C, no es posible obtener materiales compuestos reforzados con fibras con una excelente resistencia al calor.

25 Los materiales preimpregnados que curan a temperatura moderada sirven principalmente para el moldeo de productos genéricos para fines deportivos y de ocio, y permiten el curado y el moldeo a temperaturas próximas a 130°C, y aunque producen materiales compuestos reforzados con fibras con excelentes propiedades mecánicas, no es posible obtener una resistencia al calor superior.

30 Los materiales preimpregnados que curan a alta temperatura se someten a curado y moldeo a temperaturas próximas a 180°C, y se usan, por ejemplo, principalmente para moldear materiales compuestos reforzados con fibras que se suministran en campos que requieren excelente resistencia al calor, tales como producción de aviones, proporcionando artículos moldeados con una resistencia al calor extremadamente excelente.

35 Con el fin de obtener materiales compuestos reforzados con fibras con alta resistencia al calor, el curado se realiza a alta temperatura, produciendo con ello tanto propiedades mecánicas elevadas como resistencia al calor elevada. Sin embargo, dos problemas principales están asociados a los sistemas de curado a altas temperaturas.

40 Un problema es el flujo de resina. Para materiales preimpregnados de material compuesto reforzado con fibras, la viscosidad de la resina se establece generalmente teniendo en cuenta la manejabilidad a temperatura ambiente. Debido a la gran diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de curado en un sistema de curado a alta temperatura, la viscosidad de la resina impregnada tiende a reducirse y se produce fácilmente el flujo de resina. Esto da como resultado secciones de deficiencia o exceso de resina en el material compuesto reforzado con fibras. Las variaciones en la distribución de la resina de matriz no solo afectan al espesor y al aspecto exterior del artículo moldeado, sino que también están asociadas a las propiedades mecánicas reducidas y al agrietamiento. Esto es de especial interés para los materiales resistentes al calor, que pueden sufrir efectos adversos sobre su resistencia al calor a largo plazo.

45 Otro problema es la resistencia al calor de materiales de molde y materiales secundarios. Un material compuesto reforzado con fibras se moldea generalmente usando una matriz de moldeo. Los ejemplos de métodos de moldeo incluyen métodos de "aplicación manual" en los que se repite un procedimiento en el que se impregna una resina en un material de fibras de refuerzo, tal como una tela, mientras se aplica a lo largo de una matriz de moldeo, o en el que un material preimpregnado que tiene la resina ya impregnada en un material de fibras de refuerzo se aplica a lo largo de una matriz de moldeo, seguido de curado, y luego se retira de la matriz obteniendo un artículo moldeado; métodos de moldeo por transferencia de resina en los que un material de fibras de refuerzo, tal como una tela, se fija a una matriz de moldeo, y luego se inyecta una resina en ella y se cura y luego se retira de la matriz obteniendo un artículo moldeado; métodos con compuestos de moldeo en los que un material de moldeo que comprende una mezcla de una resina con un material de fibras de refuerzo cortado en fibras se inyecta en una matriz de moldeo y luego se cura, y luego se retira de la matriz obteniendo un artículo moldeado; y métodos en los que se usan matrices de moldeo columnadas rectangulares (mandriles) como insertos para sostener y curar un material preimpregnado en forma de viga en I o viga en H, y luego se retiran de la matriz obteniendo un artículo moldeado.

Las matrices de moldeo utilizadas en dichos métodos de moldeo están hechas de diversos tipos de materiales, incluyendo metal, resina, madera y yeso. Las matrices de moldeo de metal tienen una excelente resistencia al calor y durabilidad, pero son caras debido al esfuerzo y el trabajo requerido para su formación, mientras que su alta densidad relativa las hace problemáticamente pesadas. Las matrices de moldeo de resina y las matrices de moldeo de madera, por otro lado, tienen una resistencia al calor y una durabilidad inferiores. En la actualidad, las matrices de moldeo de yeso se utilizan ampliamente debido a su equilibrio satisfactorio entre el rendimiento y el coste.

En los métodos de moldeo que usan dichas matrices de moldeo de yeso, el moldeo se realiza preferiblemente a no más de 130°C debido a la resistencia al calor de las propias matrices de moldeo o de los materiales secundarios, y esto dificulta generalmente el moldeo de materiales altamente resistentes al calor que usan materiales preimpregnados de curado a alta temperatura que requieren temperaturas de moldeo de 180°C o superiores. Cuando se intentan curar y moldear a temperatura baja o a temperatura moderada dichos materiales preimpregnados de curado a alta temperatura, el moldeo es usualmente imposible de lograr, o de otro modo es necesario un tiempo excesivamente largo, y el artículo moldeado tiene una resistencia al calor enormemente reducida.

Una solución ampliamente utilizada es realizar el curado primario del material preimpregnado de curado a alta temperatura a temperatura baja o temperatura moderada, con adición a la composición de resina de un agente de curado y un acelerador de curado, y posteriormente realizar un curado secundario a temperatura alta, pero en general es imposible evitar la reducción de las propiedades mecánicas y de la resistencia al calor, e incluso cuando se mantienen las propiedades mecánicas, la resistencia al calor se ha reducido inevitablemente debido a la adición del agente de curado y el acelerador de curado.

Referencias de la técnica anterior

Documentos de patentes

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa no examinada N° 2003-96163.

El documento EP1275674 se refiere a una composición de resina epoxi y a un material preimpregnado hecho con la composición de resina epoxi.

Descripción de la invención

Problemas que debe resolver la invención

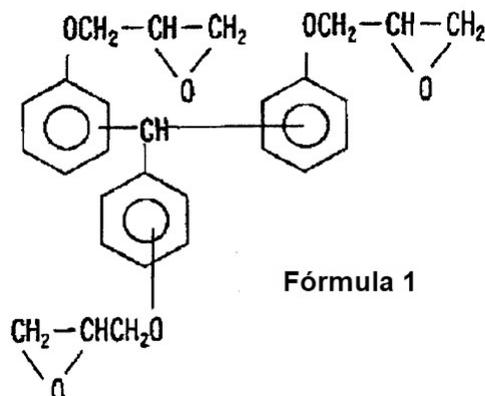
Teniendo en cuenta los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un material compuesto reforzado con fibras con altas propiedades mecánicas y alta resistencia al calor, que permite que sea utilizado en un curado primario una matriz de yeso.

Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores han completado esta invención como resultado de una ambiciosa investigación realizada con el objetivo de resolver los problemas antes descritos.

La invención proporciona los apartados (1) a (9) siguientes.

(1) Un método para producir un material compuesto reforzado con fibras, en el que un material preimpregnado reforzado con fibras, obtenido impregnando fibras de refuerzo con una composición de resina epoxi que comprende un compuesto epoxi de tipo trifenilmetano representado por la siguiente fórmula 1 (A), N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (B) y diaminodifenilsulfona (C), se somete a un curado primario a 110-130°C, y luego a un curado secundario a una temperatura que es al menos tan alta como la temperatura del curado primario.



(2) El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con el apartado (1) anterior, en

el que la temperatura de curado secundario es 180°C o superior.

(3) El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con el apartado (1) anterior, en el que el sustrato de fibras del material compuesto reforzado con fibras consiste en fibras de carbono.

5 (4) El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con el apartado (1) anterior, en el que el sustrato de fibras del material compuesto reforzado con fibras es una tela tejida.

(5) El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con el apartado (1) anterior, en el que el sustrato de fibras del material compuesto reforzado con fibras consiste en un material picado.

10 (6) El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (5) anteriores, en el que se obtiene un material de molde resistente al calor como material compuesto reforzado con fibras por separación primaria de la matriz madre después de un curado primario y un curado secundario en un estado de reposo libre.

15 (7) El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (5) anteriores, en el que se obtiene un material estructural resistente al calor como material compuesto reforzado con fibras por separación primaria de la matriz madre después de un curado primario y un curado secundario en un estado de reposo libre.

(8) Un material de molde resistente al calor obtenido por el método de acuerdo con el apartado (6) anterior.

(9) Un material estructural resistente al calor obtenido por el método de acuerdo con el apartado (7) anterior.

Efecto de la invención

20 De acuerdo con la invención, es posible proporcionar un material compuesto que presente altas propiedades mecánicas y alta resistencia al calor. Un material compuesto obtenido por el método de la invención es útil como material de molde resistente al calor o un material estructural resistente al calor para el que se requieren altas propiedades mecánicas y alta resistencia al calor.

Breve descripción de los dibujos

25 La Fig. 1 es un gráfico utilizado para determinar la $G'-T_g$ de un producto curado, a partir de la intersección entre una tangente en el gráfico del producto curado en estado vítreo y la tangente en la región de transición.

La Fig. 2 es un gráfico que muestra los grados de curado primario con diferentes temperaturas y tiempos.

La Fig. 3 es un gráfico de los valores de $\log G'$ para productos curados. La ordenada representa G' y la abscisa representa la temperatura. La ordenada está desplazada.

Modos para realizar la invención

30 Los modos preferidos de la invención se explicarán ahora con la condición de que la invención no está limitada solo a estos modos.

35 La composición de resina epoxi que se usa para la invención comprende un compuesto epoxi de tipo trifenilmetano representado por la fórmula 1 anterior (A), N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (B) y diaminodifenilsulfona (C). La relación de mezcla entre (A) y (B) en la composición de resina epoxi es preferiblemente de 90:10 a 10:90 en términos de relación en masa, desde el punto de vista de lograr tanto altas propiedades de resina como alta resistencia al calor. Es más preferiblemente de 60:40 a 20:80. Incluso es más preferiblemente de 50:50 a 20:80. Desde el punto de vista del módulo de flexión del producto curado secundario, la relación es preferiblemente de 90:10 a 30:70. Desde el punto de vista de la resistencia al calor, es preferiblemente de 90:10 a 40:60. Es más preferiblemente de 90:10 a 60:40, e incluso más preferiblemente de 90:10 a 80:20. Desde el punto de vista del grado de curado primario, es preferiblemente de 80:20 a 10:90.

40 La diaminodifenilsulfona (C) que se usa para la invención puede ser 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona o similares. Es preferiblemente 4,4'-diaminodifenilsulfona. El contenido de la diaminodifenilsulfona (C) es preferiblemente una cantidad tal que la relación de equivalentes de amina a equivalentes de epoxi en la composición de resina epoxi es de 0,8 a 1,5. Si la relación de equivalentes es de 0,8 a 45 1,5, el módulo elástico no aumentará excesivamente y habrá un efecto adverso mínimo sobre la resistencia al agrietamiento térmico del material compuesto reforzado con fibras. La cantidad es más preferiblemente tal que la relación de equivalentes es de 0,8 a 1,2.

50 La composición de resina epoxi usada para la invención contiene preferiblemente sílice (D). La forma puede ser amorfa o esférica, y el sustrato de la superficie puede ser hidrófobo o hidrófilo. Se prefiere la sílice hidrófila esférica. El contenido se puede seleccionar según proceda. El contenido preferido es de 1 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del total del compuesto epoxi de tipo trifenilmetano representado por la fórmula 1 (A) y el N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (B). Si el contenido es inferior a 1 parte en masa, el coeficiente de expansión lineal del material compuesto tenderá a ser mayor, y la resistencia a la exfoliación entre las capas del material compuesto tenderá a reducirse. Si el contenido es mayor que 20 partes en masa, la resistencia al calor del 55 material compuesto tenderá a ser menor y la viscosidad de la composición de resina será demasiado alta,

impidiendo la formación de un material preimpregnado. El contenido es más preferiblemente de 4 a 8 partes en masa.

La composición de resina epoxi usada para la invención contiene preferiblemente además una resina termoplástica (E). La adición de una resina termoplástica (E) puede minimizar la adherencia de la composición de resina y ajustar la pegajosidad del material preimpregnado hasta un nivel adecuado, o puede minimizar los cambios de pegajosidad con el tiempo. Ejemplos de dichas resinas termoplásticas incluyen resinas fenoxi, polivinil-formales y polietersulfonas. Se prefieren las resinas fenoxi. El contenido preferido es de 0,1 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del total de la resina epoxi representada por la fórmula 1 (A) y el N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (B). Es más preferiblemente 3-7 partes en masa.

La composición de resina epoxi usada para la invención contiene además preferiblemente otra resina epoxi (F). La otra resina epoxi (F) es preferentemente bifuncional o superior, sin restricciones particulares sobre las resinas epoxi bifuncionales o superiores, cuyos ejemplos incluyen resinas epoxi, tales como resinas epoxi de tipo bisfenol A, resinas epoxi de tipo bisfenol F, resinas epoxi de tipo bisfenol S, resinas epoxi de tipo novolaca, resinas epoxi de tipo cresol-novolaca, resinas epoxi de tipo aminoglicidilo, resinas epoxi de tipo aminofenol, resinas epoxi de tipo aminocresol, resinas epoxi de tipo naftaleno y resinas epoxi de tipo ciclopentadieno. Se prefieren las resinas epoxi de tipo bisfenol A y las resinas epoxi de tipo bisfenol F, siendo incluso más preferidas las resinas epoxi de tipo bisfenol A. El contenido preferido es de 0,1 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del total de la resina epoxi representada por la fórmula 1 (A) y el N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (B). Es más preferiblemente de 5 a 15 partes en masa.

El método para producir la composición de resina epoxi que se usa para la invención no está particularmente restringido, y para su producción se puede usar una técnica conocida, tal como un método que usa un rodillo mezclador o un amasador.

De acuerdo con el método de la invención, el curado primario de la composición de resina epoxi se realiza a una temperatura de 110-130°C. Una temperatura de 110°C o superior permitirá un tiempo de curado industrialmente adecuado. Si la temperatura no es superior a 130°C, el flujo de resina no será excesivo durante el curado primario, y la calidad del artículo moldeado no se verá afectada. Las preocupaciones específicas son la variación en el espesor del artículo moldeado (especialmente un espesor reducido en la periferia exterior) y la variación en la distribución de la resina matriz, dando como resultado una calidad reducida del aspecto exterior del artículo moldeado y una reducción de las propiedades mecánicas o un mayor agrietamiento. Esto es de especial interés para los materiales resistentes al calor, que pueden sufrir efectos adversos a su resistencia al calor a largo plazo.

En consideración a la resistencia al calor del material de la matriz de moldeo o material secundario, y del coste, la temperatura de curado primario es más preferiblemente 110-120°C. También el grado de curado primario, descrito a continuación, es preferiblemente 50-80% y más preferiblemente 60-75%. Dentro de estos intervalos, el artículo moldeado será fácilmente extraíble de la matriz de moldeo después del curado primario.

De acuerdo con la invención, el curado primario es seguido por un curado secundario a una temperatura que es al menos tan alta como la temperatura del curado primario. El curado secundario a una temperatura que es al menos tan alta como la temperatura del curado primario aumenta las propiedades mecánicas y la resistencia al calor de la resina de la matriz, y también aumenta las propiedades mecánicas y la resistencia al calor del material compuesto reforzado con fibras.

Suponiendo que el material compuesto reforzado con fibras obtenido se use como un material de molde resistente al calor o un material estructural resistente al calor, la temperatura de curado secundario es preferiblemente 180°C o superior y más preferiblemente 200°C o superior. No existe un límite superior particular para la temperatura de curado secundario, pero preferiblemente no es superior a 300°C, considerando las temperaturas de trabajo de los hornos de calentamiento fácilmente disponibles.

Para el sustrato de fibras del material compuesto reforzado con fibras se pueden usar diversas fibras inorgánicas o fibras orgánicas, tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras metálicas o fibras de aramida, pero se prefieren fibras de vidrio y/o fibras de carbono para disminuir el coeficiente de expansión lineal del material compuesto. Las fibras de carbono son las más preferidas.

El sustrato de fibras se puede utilizar directamente en forma de una estopa de fibras, en forma de un material unidireccional que tiene la estopa de fibras alineada en una dirección, en forma de una tela tejida o en forma de una tela no tejida que comprende fibras reforzantes cortas, pero considerando el uso del material compuesto reforzado con fibras como material de molde resistente al calor o material estructural resistente al calor, el sustrato de fibras es preferiblemente una tela tejida y especialmente una tela tejida con alta conformabilidad. Para una tela tejida, los ejemplos incluyen láminas con haces de fibras alineados en una dirección, tales como tejido liso, tejido de sarga, tejido satinado o tela no rizada, o láminas cosidas obtenidas formando láminas con ángulos de estratificación variados, cosidas juntas sin holgura.

Cuando el material compuesto reforzado con fibras se va a usar como material para ser cortado, el sustrato de fibras consiste preferiblemente en un material picado, tal como hilos picados o fibras picadas.

La invención es un método para producir un material compuesto reforzado con fibras con altas propiedades

mecánicas y alta resistencia al calor, y se usa preferiblemente para la producción de un material de molde resistente al calor.

La invención también es un método para producir un material compuesto reforzado con fibras con altas propiedades mecánicas y alta resistencia al calor, que se usa preferiblemente para la producción de un material estructural resistente al calor.

En el método de producción de la invención, el curado secundario se puede realizar en una variedad de formas, tales como curado secundario sobre la matriz madre después del curado primario, curado secundario reforzado con un material de soporte después de la separación de la matriz madre, o curado secundario en reposo libre después de la separación de la matriz madre, pero en consideración a la resistencia al calor y al coste de la matriz madre y a los materiales secundarios, el curado secundario se realiza preferiblemente en forma de reposo libre después de la separación de la matriz madre después del curado primario.

Se puede usar un método conocido para producir un material preimpregnado que comprende un material intermedio para el material compuesto reforzado con fibras. Por ejemplo, se puede mencionar un método para producir un material preimpregnado suministrando una resina a uno o ambos lados del sustrato de fibras y calentando y prensando para impregnar el sustrato de fibras con la resina, un método para producir un material preimpregnado preparando la composición de resina en forma de una película y luego estratificándola con el sustrato de fibras, y calentándola y prensándola para su impregnación en el sustrato de fibras, o un método para producir un material preimpregnado impregnando un sustrato de fibras con una solución de la composición de resina disuelta en un disolvente para impregnación de la resina y luego secándola.

El curado del material compuesto reforzado con fibras se puede realizar mediante un método conocido. Los ejemplos de métodos de curado incluyen métodos de moldeo en autoclave, métodos de moldeo en horno, métodos de moldeo en bolsas al vacío y métodos de moldeo a presión, aunque no hay limitación a estos. Se prefieren los métodos de moldeo en autoclave.

Ejemplos

La estructura de la invención se explicará ahora en detalle basándose en los ejemplos en contraste con los ejemplos comparativos.

Preparación de la composición de la resina epoxi

La composición de la resina de matriz que se va a usar para la producción del material preimpregnado se puede preparar de la siguiente manera. Las siguientes abreviaturas se usan para los componentes usados en las composiciones de la resina epoxi de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Resina epoxi (A)

Tx742: Resina epoxi correspondiente a la fórmula 1, tris(hidroxifenil)metano-triglicidil-éter, equivalentes de epoxi: 160 g/eq, Huntsman Advanced Materials Co.

Resina epoxi (B)

JER604: N,N,N',N'-Tetraglicidildiaminodifenilmetano, equivalentes de epoxi: 120 g/eq, Japan Epoxy Resins Co., Ltd.

Diaminodifenilsulfona (C)

DDS: 4,4'-Diaminodifenilsulfona, SEIKACURE S (producto molido) de Wakayama Seika, equivalentes de hidrógeno activo amínico: 62 g/eq

Sílice (D)

A380: Dióxido de silicio, AEROSIL380PE de Nippon Aerosil Co., Ltd.

Resina termoplástica (E)

YP50S: Resina fenoxi, Pheno-Tohto YP-50S de Tohto Kasei Co., Ltd.

Otra resina epoxi (F)

JER828: Resina epoxi tipo bisfenol A, equivalentes de epoxi: 189 g/eq, Japan Epoxy Resins Co., Ltd.

HP-4032: Resina epoxi tipo naftaleno, equivalentes de epoxi: 151 g/eq, DIC

Acelerador de curado (G)

DCMU: DCMU99, Hodogaya Chemical Co., Ltd.

Otro agente de curado (F)

DICY: DICY15, Japan Epoxy Resins Co., Ltd.

Los componentes se mezclaron en las relaciones de mezcla enumeradas en las Tabla 1, Tabla 2, Tabla 7 y Tabla 8, y las mezclas se dispersaron uniformemente a 60°C para obtener composiciones de resina epoxi.

Después de disolver uniformemente jER828 e YP50S a 160°C en las relaciones de mezcla enumeradas en las Tabla 3, Tabla 4 y Tabla 6, cada mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente. Además, se mezclaron Tx742, jER604, A380 y DDS y se dispersaron uniformemente a 60°C para obtener composiciones de resinas epoxi.

Medición del grado de curado primario a diferentes temperaturas

5 La composición de resina epoxi obtenida en el Ejemplo 2 descrito a continuación se calentó a diferentes temperaturas durante diferentes tiempos, como se muestra en la Tabla 7, usando un DSC Q-1000 de TA Instruments, y luego se enfrió hasta la temperatura ambiente para obtener una resina de curado primario. Se midieron el valor del calor residual (E1) de la resina de curado primario y el valor del calor de curado (E0) de la composición de resina epoxi no curada utilizando un DSC Q-1000 de TA Instruments, en condiciones con una
10 velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min, a 30-300°C. El grado de curado primario se determinó por la siguiente fórmula. Los resultados se muestran en la Tabla 7 y en la Fig. 2.

$$\text{Grado de curado primario (\%)} = \{(E0) - (E1)\}/(E0) \times 100$$

Medición de las propiedades de flexión de la resina curada

15 Después de calentar la composición de resina epoxi obtenida hasta 60°C para la eliminación de espuma, se vertió en una placa de vidrio tratada para su desmoldeo hasta un espesor de 2 mm y se emparedó con otra placa de vidrio tratada de forma similar, y se sometió a curado primario desde la temperatura ambiente a una velocidad de elevación de temperatura de 1,7°C/min, y una vez completado el curado primario, la temperatura se disminuyó hasta la temperatura ambiente y el producto se retiró de la placa de vidrio, o si era necesario se realizó el curado secundario en una placa de vidrio diferente desde la temperatura ambiente a una velocidad de elevación de la
20 temperatura de 1,7°C/min, para obtener una lámina moldeada de 2 mm de espesor. La lámina moldeada obtenida se cortó en dimensiones de 60 mm de largo x 8 mm de ancho usando un cortador de diamante en húmedo, para formar una pieza de ensayo. La pieza de ensayo obtenida se sometió a un ensayo de flexión en 3 puntos utilizando una máquina de ensayo universal Instron 5565 por el programa informático de análisis Instron and Bluehill, con las condiciones de medición de un penetrador de R = 3,2 mm, L/D = 16, y una velocidad de cruceta de 2 mm/min, y se
25 calcularon la resistencia a la flexión, el módulo de flexión y el alargamiento por flexión en la rotura. Los resultados se muestran en las Tabla 1, Tabla 2, Tabla 3 y Tabla 8.

Medición de la temperatura del punto de transición vítrea (Tg) de la resina curada

30 Con el fin de medir las propiedades de flexión de la resina curada, se repitió el procedimiento de formación de las láminas moldeadas para obtener una lámina moldeada de 2 mm de espesor. La lámina moldeada obtenida se cortó con las dimensiones de 55 mm de largo x 12,7 mm de ancho usando un cortador de diamante en húmedo, para formar una pieza de ensayo. Se utilizó un DMA ARES-RDA de TA Instruments para medir la Tg con las condiciones de una velocidad de elevación de la temperatura de 5°C/min, una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 0,05%. Se representó el log G' frente a la temperatura, y se registró G'-Tg como la temperatura determinada a partir de la intersección entre una línea recta aproximada en la región plana antes de la transición de log G', y una línea recta
35 aproximada en la región de transición de G' (véase la Fig. 1). Además, se representó la tan δ frente a la temperatura, y la temperatura que mostraba el valor máximo para tan δ se registró como tan δmax. Los resultados se muestran en la Fig. 3 y en las Tabla 1, Tabla 2, Tabla 3 y Tabla 8.

Medición del grado de curado primario de la lámina moldeada de curado primario

40 Después de calentar la composición de resina epoxi obtenida por preparación de la composición de resina epoxi descrita anteriormente por encima de 60°C para la eliminación de espuma, se vertió sobre una placa de vidrio tratada para su desmoldeo hasta un espesor de 2 mm y se emparedó entre otra placa de vidrio tratada de manera similar, después de lo cual se sometió a curado primario desde la temperatura ambiente a una velocidad de elevación de temperatura de 1,7°C/min (una velocidad de elevación de temperatura de 2,0°C/min solo para el Ejemplo comparativo 10), y se separó de la placa de vidrio para obtener una lámina moldeada de curado primario de
45 2 mm de espesor. El valor del calor residual (E2) de la lámina moldeada de curado primario y el valor del calor de curado (E0) de la composición de resina epoxi no curada se midieron utilizando un DSC Q-1000 de TA Instruments, con las condiciones de una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min, a 30-350°C. El grado de curado primario se determinó por la siguiente fórmula. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 8.

$$\text{Grado de curado primario (\%)} = \{(E0) - (E2)\}/(E0) \times 100$$

50 Producción de una película de resina de material preimpregnado de tela 3K

La composición de resina epoxi obtenida por preparación de la composición de resina epoxi descrita anteriormente se revistió sobre una lámina de desmoldeo usando un revestidor de película a 60°C hasta un peso base de resina de 133 g/m², para obtener una película de resina.

Producción de una película de resina de material preimpregnado de tela 12K

55 La composición de resina epoxi obtenida por preparación de la composición de resina epoxi descrita anteriormente se revistió sobre una lámina de desmoldeo usando un revestidor de película a 60°C hasta un peso base de resina de 194,4 a 216 g/m², para obtener una película de resina.

Producción de material preimpregnado de tela 3K

Usando una tela tejida de fibra de carbono TR3110M de Mitsubishi Rayon Co., Ltd. como el sustrato de fibras (utilizando TR30S3L, tejido plano, peso base: 200 g/m²), la película de resina para un material preimpregnado de tela 3K obtenida como se ha descrito antes se fijó a uno de sus lados y se calentó, prensó e impregnó para obtener un material preimpregnado con un contenido de resina (CR) del 40%.

Producción de material preimpregnado de tela 12K

Usando una tela tejida de fibra de carbono TRK510M de Mitsubishi Rayon Co., Ltd. como el sustrato de fibras (usando TR50S12L, tejido de sarga 2/2, peso base: 648 g/m²), la película de resina para un material preimpregnado de tela 12K obtenida como se ha descrito antes, se fijó a sus dos lados, y se calentó, prensó e impregnó para obtener un material preimpregnado con un contenido de resina (CR) de 37,5% -40%.

Producción de un panel de material compuesto

El material preimpregnado de tela 12K obtenido se cortó en un patrón con dimensiones de 300 mm de largo (dirección de los hilos de urdimbre de la tela tejida de fibras de carbono) × 300 mm de ancho (dirección de los hilos de trama de la tela tejida de fibras de carbono), o 200 mm de largo × 200 mm de ancho. Se estratificaron cuatro materiales preimpregnados diseñados de manera similar en alineación en la dirección 0° (la dirección de los hilos de urdimbre de la tela tejida de fibras de carbono) y se embolsaron, y luego se usó un autoclave para el curado primario bajo las condiciones de curado mostradas en la Tabla 4 (presión: 0,5 MPa, presión a vacío: 0,1 MPa, velocidad de elevación de la temperatura: 1,7°C/min), y si era necesario, se usó un horno para curado secundario bajo las condiciones de curado mostradas en la Tabla 4 (velocidad de elevación de temperatura: 1,7°C/min), para obtener un panel de material compuesto.

Medición de las propiedades de flexión del material compuesto

El panel de material compuesto obtenido se cortó con unas dimensiones de 127 mm de largo x 12,7 mm de ancho usando un cortador de diamante en húmedo, para formar una pieza de ensayo. La pieza de ensayo obtenida se sometió a un ensayo de flexión en 3 puntos utilizando una máquina de ensayo universal Instron 5565 por el programa informático de análisis Instron and Bluehill, de acuerdo con ASTM D-790 (penetrador R = 5,0, L/D = 40, velocidad de cruce: 6,8 - 7,3 mm/min), y se calcularon la resistencia a la flexión y el módulo de flexión. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Medición de la temperatura del punto de transición vítrea (T_g) del material compuesto

El panel de material compuesto obtenido se cortó con unas dimensiones de 55 mm de largo x 12,7 mm de ancho usando un cortador de diamante en húmedo, para formar una pieza de ensayo. Se utilizó un DMA ARES-RDA de TA Instruments para medir la T_g en condiciones de una velocidad de elevación de la temperatura de 5°C/min, una frecuencia de 1 Hz y una deformación del 0,05%. El log G' se representó frente a la temperatura y G'-T_g se registró como la temperatura determinada a partir de la intersección entre una línea recta aproximada en la región plana antes de la transición de log G' y una línea recta aproximada en la región de transición de G' (véase la Fig. 1). Además, se representó tan δ frente a la temperatura, y la temperatura que muestra el valor máximo para tan δ se registró como tan δ_{max}. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Moldeo usando una matriz madre de acero inoxidable

Se estratificaron tres materiales preimpregnados de tela 3K con alineación de sus direcciones en el orden 0°/45°/0°, donde la dirección de los hilos de urdimbre de la tela tejida de fibras de carbono se definió como 0° y ocho materiales preimpregnados más de tela 12K se estratificaron con alineación de sus direcciones en el orden 0°/45°/90°/-45°/-45°/90°/45°/0°, donde la dirección de los hilos de urdimbre del tejido de fibras de carbono se definió como 0°, en una matriz SUS con una sección transversal convexa, y se embolsaron, después de lo cual se usó un autoclave para el curado primario bajo las condiciones de curado mostradas en la Tabla 5 (presión: 0,5 MPa, presión a vacío: 0,1 MPa, velocidad de elevación de la temperatura: 1,7°C/min), y después de separación, se utilizó un horno para el curado secundario en estado de reposo libre en las condiciones de curado mostradas en la Tabla 5 (velocidad de elevación de la temperatura: 1,7°C/min), para obtener un material compuesto cóncavo.

Producción de un panel de material compuesto para medición del espesor

El material preimpregnado de tela 12K obtenido se cortó en un patrón con dimensiones de 800 mm de largo (dirección de los hilos de urdimbre del tejido de fibras de carbono) × 1000 mm de ancho (dirección de los hilos de trama del tejido de fibras de carbono), o 1000 mm de largo × 800 mm de ancho. Seis de ellos fueron estratificados con sus direcciones en el orden 0°/90°/0°/0°/90°/0°, donde la dirección de los hilos de urdimbre de la tela tejida de fibras de carbono se definió como 0°, y se embolsó, y luego se utilizó un autoclave para el curado primario bajo las condiciones de curado mostradas en la Tabla 6 (presión: 0,5 MPa, presión a vacío: 0,1 MPa, velocidad de elevación de la temperatura: 1,7°C/min), para obtener un panel de material compuesto con 1000 mm de largo × 800 mm de ancho. Los lados del panel de material compuesto obtenido se recortaron hasta 10 mm cada uno y luego, si era necesario, se utilizó un horno para el curado secundario en las condiciones de curado mostradas en la Tabla 6 (velocidad de elevación de la temperatura: 1,7°C/min) y el espesor de cada panel se midió en 24 puntos en la sección de la periferia exterior y 27 puntos en la sección de la pared interior. La sección de la periferia exterior se

definió como una posición arbitraria en el lado interior a 20-25 mm de cada lado, y la sección de la pared interior se definió como una posición arbitraria en el lado interior a al menos otros 50 mm de la sección de la periferia exterior, y se realizó una medición en posiciones dispersas para evitar el sesgo de las posiciones de medición.

Ejemplos 1-12

5 Las composiciones de resina de los Ejemplos 1 a 12 se curaron por curado primario a temperatura moderada (120°C durante 8 horas) y curado secundario a alta temperatura (200°C durante 2 horas) para obtener resinas curadas tanto con alta resistencia mecánica (propiedades de flexión de la resina) como con alta resistencia al calor (DMA-Tg) (Tabla 1, Tabla 2, Tabla 3). Midiendo el grado de curado a diferentes temperaturas en el Ejemplo 2, el grado de curado excedió el 50% con 6 horas a 110°C, 3 horas a 120°C y 2 horas a 130°C, mientras que el grado de curado no excedió el 50% a 100°C, incluso con calentamiento durante 12 horas (Fig. 2, Tabla 7). En el Ejemplo 7, se obtuvo un material compuesto que tenía tanto una alta resistencia mecánica (propiedades de flexión del material compuesto de tela 12K) como una alta resistencia al calor (DMA-Tg del material compuesto de tela 12K) (Tabla 4). También en el Ejemplo 7, se obtuvo un artículo moldeado satisfactorio con bajo flujo de resina y pocas áreas con exceso de resina (Tabla 5). Además, la lámina moldeada obtenida en el Ejemplo 7 tenía una pequeña diferencia de espesor entre las secciones de la periferia exterior y del interior (Tabla 6).

Ejemplo comparativo 1

En el Ejemplo comparativo 1, que no usó jER604 como la resina epoxi (B), se redujo la G'-Tg de la resina curada de la composición de resina obtenida (Tabla 1).

Ejemplo comparativo 2

20 En el Ejemplo comparativo 2, que no usó Tx742 como la resina epoxi (A), se aumentó el módulo elástico de la composición de resina obtenida y se redujo la resistencia al calor (Tabla 1).

Ejemplo comparativo 3

25 La resina jER604 como la resina epoxi (B) se cambió a jER828 como otra resina epoxi (F). La resina curada de la composición de resina obtenida presentaba un excelente alargamiento a la flexión en la rotura, pero la resistencia al calor se redujo significativamente (Tabla 1).

Ejemplo comparativo 4

30 La resina jER604, como la resina epoxi (B), se cambió a HP-4032 como otra resina epoxi (F), que tiene una cadena principal rígida y se predijo que funcionaría ventajosamente tanto para las propiedades mecánicas como para la resistencia al calor. La resina curada de la composición de resina obtenida presentaba un excelente alargamiento a la flexión en la rotura, pero la resistencia al calor se redujo significativamente (Tabla 1).

Ejemplo comparativo 5

35 Comparando el Ejemplo 2, en el que se realizó un curado primario a temperatura moderada (120°C durante 8 horas) y un curado secundario a alta temperatura (200°C durante 2 horas), y el Ejemplo comparativo 5, en el que solo se realizó un curado a alta temperatura (200°C durante 2 horas), como un método de la técnica anterior, para una resina con la misma composición, el Ejemplo comparativo 5 presentó aproximadamente las mismas propiedades de flexión de la resina y de resistencia al calor que la del Ejemplo 2, pero la calidad de la lámina moldeada fue ligeramente inferior a la de la del Ejemplo 2 (Tabla 2).

Ejemplo comparativo 6

40 Comparando el Ejemplo 7, en el que se realizó un curado primario a temperatura moderada (120°C durante 8 horas) y un curado secundario a alta temperatura (200°C durante 2 horas), usando una resina con la misma composición, y un Ejemplo comparativo 6, en el que solo se realizó el curado primario a baja temperatura (120°C durante 8 horas), las propiedades de flexión de la resina y la resistencia al calor de la resina del Ejemplo comparativo 6 eran inferiores a las obtenidas en el Ejemplo 7 (Tabla 3). Además, las propiedades de flexión del material compuesto de tela 12K y la resistencia al calor del material compuesto de tela 12K en el Ejemplo comparativo 6 eran inferiores a las obtenidas en el Ejemplo 7 (Tabla 4).

Ejemplo comparativo 7

50 Comparando el Ejemplo 7, en el que se realizó un curado primario a temperatura moderada (120°C durante 8 horas) y un curado secundario a alta temperatura (200°C durante 2 horas), y el Ejemplo comparativo 7, en el que solo se realizó un curado a alta temperatura (180°C durante 2 horas), para una resina con la misma composición, el Ejemplo comparativo 7 presentaba aproximadamente las mismas propiedades de flexión de la resina y resistencia al calor que en el Ejemplo 7 (Tabla 3). Sin embargo, las propiedades de flexión del material compuesto de tela 12K y la resistencia al calor del material compuesto de tela 12K en el Ejemplo comparativo 7 eran ligeramente inferiores a las obtenidas en el Ejemplo 7 (Tabla 4). Además, la diferencia de espesor entre las secciones de la periferia exterior y del interior de la lámina moldeada en el Ejemplo comparativo 7 era mayor que en el Ejemplo 7 (Tabla 6).

55

Ejemplo comparativo 8

En el Ejemplo comparativo 8, en el que se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 7 excepto que se realizó el curado primario a 140°C durante 6 horas, el flujo de resina se redujo en comparación con el Ejemplo comparativo 7, en el que solo se realizó el curado a alta temperatura, y en comparación con el Ejemplo comparativo 9 descrito a continuación, pero se aumentó en comparación con el Ejemplo 7 (Tabla 5).

Ejemplo comparativo 9

En el Ejemplo comparativo 9, en el que se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 7 excepto que se realizó el curado a alta temperatura tanto para el curado primario como para el curado secundario (curado primario a 160°C durante 4 horas y curado secundario a 180°C durante 2 horas), se aumentó el flujo de resina y se observaron más secciones con exceso de resina (Tabla 5).

Ejemplo comparativo 10

La diaminodifenilsulfona (C) se cambió a DCMU como acelerador de curado (G) y DICY como otro agente de curado (H). La resina curada de la composición de resina obtenida por curado primario a baja temperatura (100°C durante 4 horas) y curado secundario a alta temperatura (200°C durante 2 horas) tenía un mayor módulo elástico y un menor alargamiento, así como resistencia al calor reducida (Tabla 8).

Ejemplo comparativo 11

La resina curada de la composición de resina obtenida por curado primario a temperatura moderada (120°C durante 8 horas) y curado secundario a alta temperatura (200°C durante 2 horas) de una resina con la composición mostrada en la Tabla 8 tenía un mayor módulo elástico y un menor alargamiento, así como una resistencia al calor reducida (Tabla 8).

Tabla 1

| | | | Ej.1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 8 | Ej. 4 | Ej. 9 | Ej. 5 | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 6 | Ej. 12 | Ej. Comp. 1 | Ej. Comp. 2 | Ej. Comp. 3 | Ej. Comp. 4 | |
|---|---|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----|
| Composición | A | Tx742 | 40 | 40 | 40 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 30 | 20 | 10 | 100 | - | 40 | 40 | |
| | B | iER604 | 60 | 60 | 60 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 70 | 80 | 90 | - | 100 | - | - | |
| | C | DDS | 37,2 | 46,5 | 55,8 | 40,0 | 41,3 | 42,6 | 42,9 | 45,2 | 47,7 | 49,1 | 50,4 | 38,6 | 51,7 | 35,2 | 40,1 | |
| | F | iER828 HP-4032 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 60 | - |
| Equivalentes de hidrógeno activo de DDS (C) | | | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Resistencia a la flexión del producto del curado secundario (MPa) | | | 158 | 171 | 171 | 168 | 153 | 166 | 151 | 160 | 166 | 172 | 162 | 155 | 172 | 152 | 181 | |
| Módulo de flexión del producto del curado secundario (GPa) | | | 3,4 | 3,4 | 3,4 | 3,3 | 3,2 | 3,4 | 3,3 | 3,2 | 3,4 | 3,6 | 3,6 | 3,2 | 3,7 | 3,0 | 3,5 | |
| Alargamiento a la flexión en la rotura, para el producto de curado secundario (%) | | | 6,4 | 7,3 | 7,4 | 8,4 | 6,3 | 7,4 | 6 | 7,1 | 7,1 | 7 | 6,9 | 8,8 | 7,3 | 9,6 | 8,2 | |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA G'-Tg | | | 269 | 266 | 259 | 315 | 301 | 287 | 278 | 268 | 258 | 257 | 253 | 234 | 251 | 223 | 222 | |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA tan δmax | | | 286 | 281 | 273 | 328 | 316 | 303 | 293 | 285 | 274 | 271 | 268 | 337 | 266 | 238 | 241 | |
| Grado de curado primario (%) | | | 59 | 67 | 72 | 77 | 73 | 70 | 69 | 68 | 70 | 66 | 65 | 78 | 65 | 84 | 77 | |

Todas las condiciones de curado: Curado primario (120°C x 8 horas), curado secundario: (200°C x 2 horas)

Tabla 2

| | | | Ejemplo 2 | Ej. Comp. 5 |
|---|---|------------|-----------|-------------|
| Composición | A | Tx742 | 40 | 40 |
| | B | jER604 | 60 | 60 |
| | C | DDS | 46,5 | 46,5 |
| Condiciones del curado primario | | Temp. (°C) | 120 | 200 |
| | | Tiempo (h) | 8 | 2 |
| Condiciones del curado secundario | | Temp. (°C) | 200 | - |
| | | Tiempo (h) | 2 | - |
| Equivalentes de hidrógeno activo de DDS (C) | | | 1,0 | 1,0 |
| Resistencia a la flexión del producto del curado secundario (MPa) | | | 1,71 | 157 |
| Módulo de flexión del producto del curado secundario (GPa) | | | 3,36 | 3,41 |
| Alargamiento a la flexión en la rotura, para el producto de curado secundario (%) | | | 7,3 | 7 |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA G'-Tg | | | 266 | 263 |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA tan δmax | | | 281 | 278 |

Tabla 3

| | | | Ejemplo 7 | Ej. Comp. 6 | Ej. Comp. 7 |
|---|---|------------|-----------|-------------|-------------|
| Composición | A | Tx742 | 40 | 40 | 40 |
| | B | jER604 | 60 | 60 | 60 |
| | C | DDS | 48,4 | 48,4 | 48,4 |
| | D | A380 | 5,75 | 5,75 | 5,75 |
| | E | YP50S | 5 | 5 | 5 |
| | F | jER828 | 10 | 10 | 10 |
| Condiciones del curado primario | | Temp. (°C) | 120 | 120 | 180 |
| | | Tiempo (h) | 8 | 8 | 2 |
| Condiciones del curado secundario | | Temp. (°C) | 200 | - | - |
| | | Tiempo (h) | 2 | - | - |
| Equivalentes de hidrógeno activo de DDS (C) | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Resistencia a la flexión del producto del curado secundario (MPa) | | | 170 | 151 | 170 |
| Módulo de flexión del producto del curado secundario (GPa) | | | 3,5 | 3,8 | 3,4 |
| Alargamiento a la flexión en la rotura, para el producto de curado secundario (%) | | | 8 | 4,6 | 6,8 |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA G'-Tg | | | 250 | 130 | 206 |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA tan δmax | | | 270 | 153 | 229 |

Tabla 4

| | | Ejemplo 7 | Ej. Comp. 6 | Ej. Comp. 7 |
|---|---|------------|-------------|-------------|
| Composición | A | Tx742 | 40 | 40 |
| | B | jER604 | 60 | 60 |
| | C | DDS | 48,4 | 48,4 |
| | D | A380 | 5,75 | 5,75 |
| | E | YP50S | 5 | 5 |
| | F | jER828 | 10 | 10 |
| Condiciones de curado primario | | Temp. (°C) | 120 | 120 |
| | | Tiempo (h) | 8 | 8 |
| Condiciones de curado secundario | | Temp. (°C) | 200 | - |
| | | Tiempo (h) | 2 | - |
| Equivalentes de hidrógeno activo de DDS (C) | | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Resistencia a la flexión del producto del curado secundario (MPa) | | 825 | 623 | 667 |
| Módulo de flexión del producto del curado secundario (GPa) | | 54,6 | 53,1 | 54 |
| Alargamiento a la flexión en la rotura, para el producto de curado secundario (%) | | 225 | 137 | 206 |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA G'-Tg | | 252 | 166 | 249 |
| Vf del material compuesto de tela 12K | | 52,6 | 52,6 | 53,2 |

Tabla 5

| | | Ejemplo 7 | Ej. Comp. 8 | Ej. Comp. 9 |
|---|--------|-----------|-------------|-------------|
| Condiciones del curado primario | Temp. | 120°C | 140°C | 160°C |
| | Tiempo | 8 h | 6 h | 4 h |
| Flujo de resina ^{a)} | | 1 | 2 | 3 |
| Secciones ricas en resina ^{b)} | | 1 | 2 | 3 |
| Restricciones en los materiales de matriz/secundarios ^{c)} | | 1 | 2 | 3 |
| Condiciones del curado secundario | | Temp. | 200°C | 200°C |
| | | Tiempo | 2 h | 2 h |
| Deformación en el curado secundario | | Ninguna | Ninguna | Ninguna |

a) Poco 1↔3 Numeroso

b) Pocas 1↔3 Numerosas

c) Bajas 1↔3 Altas

Tabla 6

| | | Ejemplo 7 | Ej. Comp. 7 |
|-------------|---|-----------|-------------|
| Composición | A | Tx742 | 40 |
| | B | jER604 | 60 |
| | C | DDS | 48,4 |
| | D | A380 | 5,75 |
| | E | YP50S | 5 |
| | F | jER828 | 10 |

ES 2 687 802 T3

| | | | |
|---|----------------------------------|------------|-------------|
| | | Ejemplo 7 | Ej. Comp. 7 |
| Condiciones del curado primario | | Temp. (°C) | 120 |
| | | Tiempo (h) | 8 |
| Condiciones del curado secundario | | Temp. (°C) | 200 |
| | | Tiempo (h) | 2 |
| Equivalentes de hidrógeno activo de DDS (C) | | 1,0 | 1,0 |
| Espesor (mm) | Sección de la pared interior | Media | 3,967 |
| | | Max. | 4,000 |
| | | Min. | 3,915 |
| | Sección de la periferia exterior | Media | 3,938 |
| | | Max. | 3,985 |
| | | Min. | 3,867 |

Tabla 7

| | | | |
|---|----------------------|---------------------------|-----------|
| | | | Ejemplo 2 |
| Composición | A | Tx742 | 40 |
| | B | jER604 | 60 |
| | C | DDS | 46,5 |
| | F | jER828 | - |
| | | HP-4032 | - |
| Equivalentes de hidrógeno activo de DDS (C) | | | 1,0 |
| | | | |
| Temperatura de curado | Tiempo de curado (h) | Grado del curado primario | |
| 100°C | 8 | 26% | |
| | 12 | 46% | |
| | 24 | 61% | |
| 110°C | 2 | 13% | |
| | 4 | 28% | |
| | 6 | 47% | |
| | 8 | 59% | |
| | 12 | 64% | |
| | 24 | 67% | |
| 120°C | 2 | 27% | |
| | 4 | 56% | |
| | 6 | 65% | |
| | 8 | 68% | |
| | 12 | 69% | |
| 130°C | 2 | 49% | |
| | 4 | 69% | |
| | 6 | 73% | |
| | 8 | 73% | |
| | 12 | 74% | |

Tabla 8

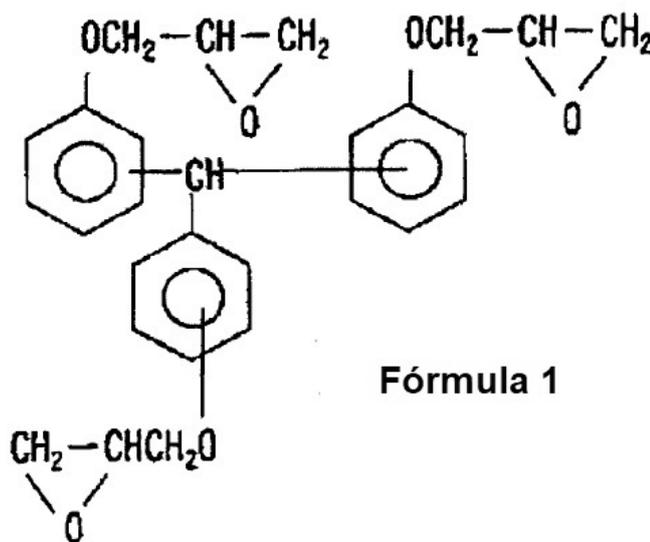
| | | | Ej. Comp. 10 | Ej. Comp. 11 |
|---|---|------------|--------------|--------------|
| Composición | A | Tx742 | 40 | 50 |
| | B | jER604 | 60 | 60 |
| | G | DCMU | 3 | 3 |
| | H | DICY | 9,45 | 9,45 |
| Condiciones del curado primario | | Temp. (°C) | 100 | 120 |
| | | Tiempo (h) | 4 | 8 |
| Condiciones del curado secundario | | Temp. (°C) | 200 | 200 |
| | | Tiempo (h) | 2 | 2 |
| Resistencia a la flexión del producto del curado secundario (MPa) | | | 135 | 132 |
| Módulo de flexión del producto del curado secundario (GPa) | | | 3,8 | 3,9 |
| Alargamiento a la flexión en la rotura, para el producto de curado secundario (%) | | | 4,0 | 3,7 |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA G'-Tg | | | 218 | 216 |
| Temp. de transición vítrea del producto de curado secundario (°C) DMA tan δmax | | | 237 | 234 |
| Grado del curado primario (%) | | | 60 | 73 |

Aplicabilidad industrial

- 5 De acuerdo con la invención, es posible proporcionar un material compuesto reforzado con fibras con excelentes resistencia mecánica, resistencia al calor, moldeabilidad y aspecto exterior. Esto minimiza las restricciones sobre el material de molde y los materiales secundarios, y permite que se realice una amplia variedad de operaciones de moldeo. La invención es por tanto muy útil para la industria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un material compuesto reforzado con fibras, en el que un material preimpregnado reforzado con fibras, obtenido por impregnación de fibras reforzantes con una composición de resina epoxi que comprende un compuesto epoxi de tipo de trifenilmetano representado por la siguiente fórmula 1 (A), N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (B) y diaminodifenilsulfona (C), se somete a un curado primario a 110-130°C, y luego a un curado secundario a una temperatura que es al menos tan alta como la temperatura del curado primario.



2. El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura del curado secundario es 180°C o superior.
3. El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato de fibras del material compuesto reforzado con fibras consiste en fibras de carbono.
4. El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato de fibras del material compuesto reforzado con fibras es una tela tejida.
5. El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato de fibras del material compuesto reforzado con fibras consiste en un material picado.
6. El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se obtiene un material de molde resistente al calor como material compuesto reforzado con fibras por separación primaria de la matriz madre después de un curado primario y un curado secundario en un estado de reposo libre.
7. El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se obtiene un material estructural resistente al calor como material compuesto reforzado con fibras por separación primaria de la matriz madre después de un curado primario y un curado secundario en un estado de reposo libre.
8. Un material de molde resistente al calor obtenido por el método de acuerdo con la reivindicación 6.
9. Un material estructural resistente al calor obtenido por el método de acuerdo con la reivindicación 7.

Fig.1

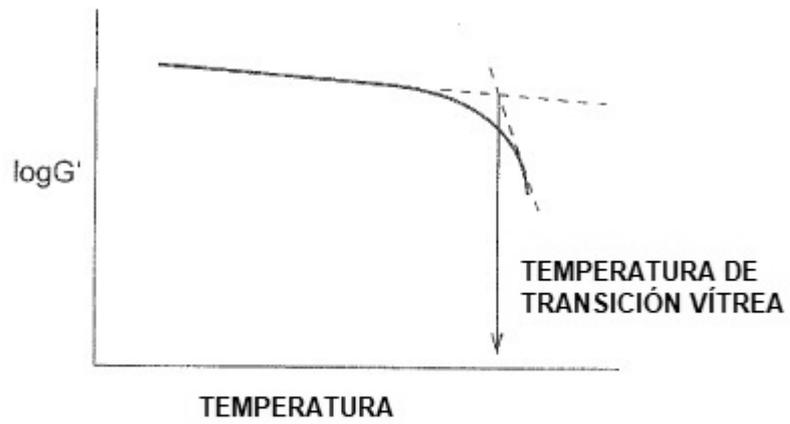


Fig.2

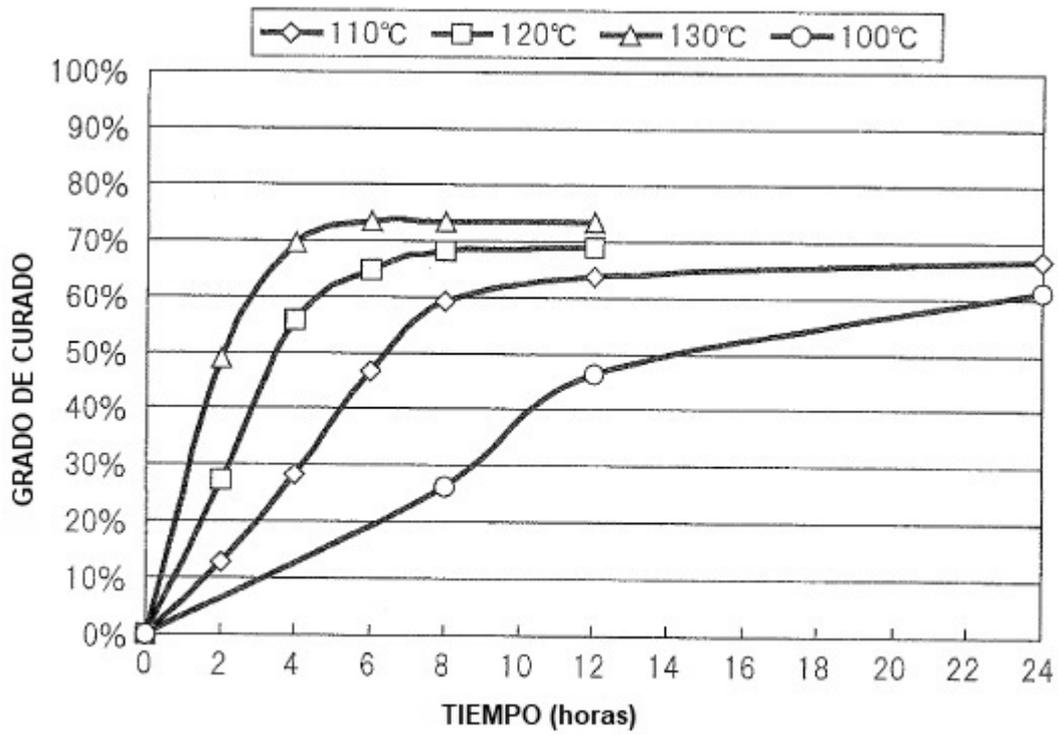


Fig.3

