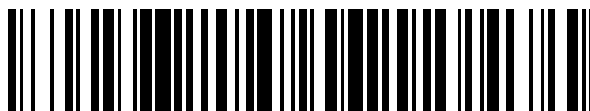


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 496**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00	(2006.01)
C08G 59/42	(2006.01)
C08J 5/24	(2006.01)
C08K 5/49	(2006.01)
C08G 59/68	(2006.01)
C08K 5/50	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2007 PCT/JP2007/058127**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2007 WO07125759**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2007 E 07741563 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2011825**

54 Título: **Uso de una composición de resina epoxi para material reforzado con fibra y su producción**

30 Prioridad:

24.04.2006 JP 2006118956

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.11.2018

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**HONDA, SHIRO y
TANAKA, GO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 688 496 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

Uso de una composición de resina epoxi para material reforzado con fibra y su producción

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxi usada para materiales compuestos reforzados con fibra, un material compuesto reforzado con fibra que usa la misma y un método de producción de un material compuesto reforzado con fibra en el que se inyecta una composición de resina epoxi líquida en un sustrato de fibras de refuerzo dispuesto en un molde y la composición de resina epoxi líquida se calienta y cura.

Técnica anterior

La aplicación de materiales compuestos reforzados con fibra que consiste en una fibra de refuerzo y una resina matriz se extiende ampliamente a los campos que incluyen el sector aeroespacial, los artículos deportivos e industrias en general, ya que los materiales compuestos reforzados con fibra permiten diseñar un material que usa las ventajas de un fibra de refuerzo y una resina matriz.

Como fibra de refuerzo, se usan fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de carbono y fibras de boro. Como resina matriz, se usan tanto resinas termoendurecibles como resinas termoplásticas, pero las resinas termoendurecibles se usan con mayor frecuencia porque las fibras de refuerzo se pueden impregnar más fácilmente con las resinas termoendurecibles. Como tales resinas termoendurecibles, se usan resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico, resinas fenólicas, resinas de bismaleimida y resinas de cianato.

Para una producción del material compuesto reforzado con fibra, se aplican métodos tales como un método de formación de presión previamente impregnado, un método de laminado manual, un método de enrollamiento de filamentos, un método de pultrusión, y un método de MTR (moldeo por transferencia de resina).

Entre estos métodos, el método MTR, que es un método en el que se inyecta una composición de resina termoendurecible líquida en un sustrato de fibras de refuerzo colocado en un molde y la composición de resina termoendurecible líquida se calienta y se cura, tiene la gran ventaja de poder moldear un material compuesto reforzado con fibra que tiene una forma complicada.

Recientemente, ha existido una necesidad de producir materiales compuestos reforzados con fibra que tengan una fracción de volumen de fibra alta (Vf), particularmente Vf de 45 % o más, que sean ligeros y tengan excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia y módulo de elasticidad, usando el método MTR. Además, ha existido una necesidad de producir materiales compuestos reforzados con fibra que tengan un gran tamaño, particularmente materiales compuestos reforzados con fibra con un área de más de 1 m², como se tipifica en los paneles de la carrocería exterior de un automóvil o las alas de un avión.

Sin embargo, ha sido difícil producir de forma eficiente materiales compuestos reforzados con fibra que tengan alta Vf o materiales compuestos reforzados con fibra que tengan un gran tamaño en el menor tiempo posible usando el método MTR convencional.

En el método MTR, la fracción de empaquetamiento de las fibras de refuerzo en un molde debe ser alta para producir materiales compuestos reforzados con fibra que tengan alta Vf porque la Vf de un producto está sustancialmente determinada por la fracción de empaquetamiento de las fibras de refuerzo en un molde. Dado que una alta fracción de empaquetamiento significa un espacio de paso de resina estrecho, la permeabilidad de la composición de resina a inyectar es baja y se alarga el tiempo de inyección de la composición de resina. Además, cuando la fibra de refuerzo tiene un gran tamaño, el tiempo de inyección de la composición de resina también se alarga.

Cuando la composición de resina termoendurecible líquida se cura a una temperatura constante en un molde, la viscosidad de la composición de resina aumenta mientras se mantiene un estado líquido en la etapa inicial de una reacción de curado y luego se produce la gelificación. Después de la gelificación, la composición de resina se convierte en un polímero gomoso. La temperatura de transición vítrea del polímero aumenta a medida que avanza la reacción de curado, y cuando la temperatura de transición vítrea excede la temperatura de curado, el polímero se convierte en un polímero vítreo. En general, el desmoldeo se lleva a cabo después de la vitrificación. Además, para composiciones de resina termoendurecibles generales, una relación del tiempo entre el inicio de la inyección y la vitrificación al tiempo durante el cual se mantiene un estado de líquido que tiene una viscosidad tal que la resina epoxi puede inyectarse después del inicio de la inyección a menudo es mayor que 6.

En aquellos en los que la Vf no es alta o el tamaño es relativamente pequeño, es posible llevar a cabo el método en un tiempo corto (varios minutos o diez y varios minutos), en el que la impregnación e inyección se completan antes de que la viscosidad de las composiciones de resina termoendurecible aumenten significativamente, y el curado durante un tiempo predeterminado y el desmoldeo se llevan a cabo mientras se mantiene la temperatura constante

del molde, debido a que el tiempo de inyección de la composición de resina termoendurecible puede ser corto. Dicho método de moldeo a menudo se denomina método S-RIM (moldeo por inyección reactivo estructural).

5 Sin embargo, cuando se producen los materiales compuestos reforzados con fibra que tienen alta Vf o los materiales compuestos reforzados con fibra que tienen un gran tamaño, si se realiza un moldeo similar bajo dicha condición de temperatura que el curado se completa en un corto tiempo, se produce un aumento excesivo en la viscosidad y una gelificación adicional en el proceso de impregnación y la finalización de la impregnación se vuelve imposible. Si se reduce la temperatura de moldeo o se reduce la reactividad de la composición de resina termoendurecible para evitar el aumento excesivo de la viscosidad durante el tiempo requerido para la impregnación, se aumenta el tiempo antes del desmoldeo, y se alarga el tiempo de moldeo. Con el fin de acortar el tiempo de moldeo, a menudo se usa un método para elevar la temperatura del molde después de la finalización de la inyección para acortar un tiempo antes del desmoldeo. En este método, sin embargo, hay limitaciones en la reducción del tiempo total de un proceso de moldeo dado que el método requiere tiempo adicional para elevar y reducir la temperatura del molde.

15 Además, puede haber casos en los que los artículos deportivos o los paneles exteriores de la carrocería del automóvil estén recubiertos con un material compuesto reforzado con fibra junto con un material de recubrimiento transparente para mostrar la fibra de refuerzo aparentemente para usar el material compuesto reforzado con fibra para decoración o diseño, y la transparencia y la coloración de la resina matriz termoendurecible pueden convertirse en un problema.

20 Además, a partir del requisito de claridad de imagen (la imagen en el panel es nítida y no está distorsionada) tipificada por los paneles de la carrocería exterior del automóvil, se requiere la suavidad de la superficie del material compuesto reforzado con fibra a un alto nivel.

25 Dichos esfuerzos hacia una propiedad de empaquetamiento en los sustratos de fibra de refuerzo o una propiedad de curado en un corto tiempo usando un método S-RIM o un método MTR se han realizado hasta ahora, y por ejemplo, se divulga una composición de resina epoxi para moldeo por inyección reactiva, en la cual se mezcla un acelerador de curado en una resina epoxi específica y un agente de curado anhídrido de ácido específico. Sin embargo, en este ejemplo, solo podría moldearse un artículo moldeado relativamente pequeño, y una propiedad de curado era inadecuada, por ejemplo, los artículos moldeados se sometieron a curado posterior (por ejemplo, véase el Documento de Patente 1).

35 Además, se divulga una composición de resina para un moldeo MTR, en la que se mezcla una resina epoxi específica que tiene un grupo insaturado polimerizable en una resina epoxi y un agente de curado de anhídrido de ácido. Sin embargo, en este ejemplo, los resultados de esta composición de resina fueron en un artículo moldeado relativamente pequeño y la composición de resina era inadecuada para un artículo moldeado grande, y la contracción debida al curado de la composición de resina a través de una reacción del grupo insaturado polimerizable es grande, y la suavidad de la superficie no puede ser deseada (por ejemplo, véase el Documento de Patente 2).

40 Además, se divulga una composición de resina que cura una resina epoxi en un corto tiempo de curado mediante polimerización aniónica usando amina terciaria y un donador de protones. Sin embargo, en este método, la viscosidad de la composición de resina es alta y esto no es adecuado para un artículo moldeado grande. Además, la coloración era intensa y había un problema en el buen diseño del artículo moldeado (por ejemplo, véase el Documento de Patente 3).

45 Documento de patente 1: JP-A-3-50244; Documento de patente 2: JP-A-7-25986; y Documento de patente 3: US-7148294. El documento JP07-028043-A describe una composición de resina epoxi para fabricar un sustrato de resina transparente. El documento US 5.198.479 describe una resina epoxi transmisiva a la luz para encapsular dispositivos semiconductores ópticos. El documento JP2872848B2 describe una composición de resina epoxi para su uso en un dispositivo semiconductor óptico. El documento EP-A-1454 956 propone una composición de resina epoxi que comprende al menos (A) una resina epoxi que tiene un anillo cicloalcano o un anillo ciclohexeno (pero que no tiene ni un anillo aromático ni un átomo de nitrógeno amínico), (B) un anhídrido carboxílico que no tiene anillo aromático, y (c) un absorbente de ultravioleta.

55 En vista del estado de la técnica anterior, un objetivo de la presente invención es proporcionar el uso de una composición de resina epoxi en la que una relación del tiempo entre el inicio de la inyección y la vitrificación de la composición de resina epoxi al tiempo durante el cual se mantiene un estado de líquido que tiene una viscosidad tal que la composición de resina epoxi puede inyectarse después del inicio de la inyección es pequeña, un material compuesto reforzado con fibra que usa la composición de resina epoxi, y un método de producción de un material compuesto reforzado con fibra, con el fin de permitir moldear materiales compuestos reforzados con fibra que tienen una fracción alta de volumen de fibra (Vf) y excelentes propiedades mecánicas o materiales compuestos reforzados con fibra que tienen un gran tamaño en un tiempo corto.

65 Además, un objetivo de la presente invención es proporcionar el uso de una composición de resina epoxi en la que un producto curado con resina es altamente transparente y tiene menos coloración y la suavidad de la superficie del

material compuesto reforzado con fibra es excelente, un material compuesto reforzado con fibra que usa la composición de resina epoxi, y un método de producción de un material compuesto reforzado con fibra.

Medios para resolver los problemas

5 Se han realizado diversas investigaciones para resolver los problemas mencionados anteriormente y, en consecuencia, el presente inventor ha encontrado una composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra, que comprende una resina epoxi [A], un agente de curado anhídrido de ácido [B] y un compuesto de fósforo orgánico [C], en la que el compuesto de fósforo orgánico [C] está contenido en una cantidad de 0,2 a 2 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de fósforo con respecto a la suma de la composición de resina epoxi, una cantidad de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno contenido en la composición de resina epoxi es de 0 a 0,5 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de nitrógeno con respecto a la suma de la composición de resina epoxi, y una cantidad de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable contenido en la composición de resina epoxi es de 0 a 5 % en peso con respecto a la suma de la composición de resina epoxi.

En dicha composición de resina epoxi, se prefiere que cuando los tiempos requeridos para un índice de curado obtenido por medición dieléctrica a una temperatura mantenida constante para alcanzar el 10 % y el 90 % se indican por t_{10} y t_{90} (unidad: minutos), t_{10} y t_{90} tienen una temperatura específica T que satisface las expresiones relacionales de $1 \leq t_{10} \leq 10$, $3 \leq t_{90} \leq 30$ y $1 < t_{90}/t_{10} \leq 3$, y que en el tono de color obtenido midiendo un producto curado con resina que se prepara curando la composición de resina epoxi a 100 °C durante 20 minutos, con un espectrofotómetro de fuente de luz múltiple, indicando a^* un grado de coloración en una dirección de color rojo/verde una pieza de prueba de 2 mm de espesor e indicando b^* un grado de coloración en una dirección de color amarillo /azul satisface las expresiones relacionales de $|a^*| \leq 2$ y $|b^*| \leq 5$.

Además, un material compuesto reforzado con fibra que consiste en un producto curado con resina formado curando la composición de resina epoxi y una fibra de refuerzo, y un método de producción del mismo, así como una pieza de automóvil formada usando el material compuesto reforzado con fibra también son aspectos preferentes de la presente invención

Las reivindicaciones definen la presente invención.

Efectos de la invención

35 De acuerdo con el uso de la composición de resina epoxi descrita en el presente documento, es posible moldear un artículo moldeado grande en un tiempo corto. El material compuesto reforzado con fibra obtenido usando dicha composición de resina epoxi tiene excelente propiedades mecánicas, tono de color superficial y una propiedad de relleno como un artículo moldeado grande, y tiene menos aspereza y picaduras menos defectuosas.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

En lo sucesivo en este documento, se describirán las realizaciones deseables de la presente invención.

En primer lugar, se describirá la composición de resina epoxi usada en la presente invención.

45 La composición de resina epoxi usada en la presente invención es una composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra, que comprende una resina epoxi [A], un agente de curado anhídrido de ácido [B] y un compuesto de fósforo orgánico [C], en la que el compuesto de fósforo orgánico [C] está contenido en una cantidad de 0,2 a 2 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de fósforo con respecto a la suma de la composición de resina epoxi, una cantidad de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno contenido en la composición de resina epoxi es de 0 a 0,5 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de nitrógeno con respecto a la suma de la composición de resina epoxi, y una cantidad de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable contenido en la composición de resina epoxi es de 0 a 5 % en peso con respecto a la suma de la composición de resina epoxi completa.

55 El compuesto de fósforo orgánico [C] de la presente invención es un compuesto que promueve una reacción de curado de la resina epoxi con el agente de curado anhídrido de ácido, y ejemplos específicos del mismo incluyen compuestos de fósforo orgánico que tienen un átomo de fósforo trivalente.

60 Ejemplos específicos del compuesto de fósforo orgánico [C] de la presente invención incluyen tributilfosfina, trioctilfosfina, triciclohexilfosfina, trifenilfosfina, tribencilfosfina, tri-o-tolilfosfina, tri-m-tolilfosfina, tri-p-tolilfosfina, tris(4-metoxifenil)fosfina, tris(2,6-dimetoxifenil)fosfina, difenilciclohexilfosfina, p-estirildifenilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio y trifenilfosfina trifenilborano, y estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. Entre estos compuestos, se usan compuestos, en los que uno o más grupos aromáticos están directamente unidos a un átomo de fósforo que es excelente en el sentido de promover una reacción de curado.

La cantidad contenida del compuesto de fósforo orgánico [C] de la presente invención se define por la cantidad contenida del átomo de fósforo contenido en el compuesto de fósforo orgánico [C] independientemente de una estructura química de un compuesto, y esta cantidad contenida es de 0,2 a 2 % en peso en términos de la cantidad contenida del átomo de fósforo con respecto a la suma de la composición de resina epoxi. Cuando la cantidad contenida del átomo de fósforo está en este intervalo, se inhibe un aumento en la viscosidad al inicio del moldeo de la composición de resina epoxi, la composición de resina epoxi se impregna bien con un sustrato de fibra de refuerzo, la reacción transcurre rápidamente después de un lapso de un determinado periodo de tiempo después del calentamiento, el curado casi se completa en un corto tiempo y es posible el desmoldeo, y por lo tanto se puede realizar el moldeo en un tiempo corto.

La razón por la que existe una diferencia entre los mecanismos que provocan una reacción del grupo epoxi con el grupo anhídrido de ácido no está aún clara, pero se considera que un mecanismo con el átomo de fósforo es diferente del de con el átomo de nitrógeno que tiene alta electronegatividad y pequeña polarización (la llamada base dura) debido a que un átomo de fósforo trivalente tiene una electronegatividad más baja y una polarización mayor que el átomo de nitrógeno y es la llamada base blanda (agente nucleófilo).

Cuando la cantidad contenida del átomo de fósforo es inferior a este intervalo, la reacción de curado de la composición de resina epoxi se vuelve lenta y el moldeo no puede realizarse en un tiempo corto. Además, cuando la cantidad contenida del átomo de fósforo es mayor que este intervalo, la reacción de curado se vuelve demasiado rápida, y la impregnación con el sustrato de fibra de refuerzo se hace insuficiente y no se puede lograr un buen artículo moldeado. Con el fin de moldear en un tiempo más corto o moldear un material compuesto que tiene un tamaño mayor, la cantidad contenida del átomo de fósforo es más preferentemente del 0,25 al 1,5 % en peso con respecto a la suma de la composición de resina epoxi.

La cantidad contenida del átomo de fósforo (% en peso) en la composición de resina epoxi puede cuantificarse mediante un método de cálculo descrito más adelante a partir de sustancias mezcladas en la composición de resina epoxi y una relación de mezcla de las sustancias mezcladas, o puede cuantificarse mediante análisis elemental orgánico o ICP-MS (espectrometría de masas de fuente de plasma acoplada inductivamente) de la composición de resina epoxi o el producto curado con resina. Como la cantidad contenida del átomo de fósforo en la composición de resina epoxi se cuantifica a partir de los resultados de las mediciones de la cantidad contenida del átomo de fósforo usando el producto curado con resina, la cantidad contenida del átomo de fósforo en el producto curado con resina, cuantificada por el análisis elemental orgánico o ICP-MS (espectrometría de masas de fuente de plasma acoplada inductivamente) del producto curado con resina, se puede considerar que es igual que la cantidad contenida del átomo de fósforo en la composición de resina epoxi.

En la presente invención, se puede mezclar un compuesto que mezcla el compuesto de fósforo orgánico [C] y promueve además una reacción de curado de la resina epoxi con el agente de curado anhídrido de ácido. Ejemplos específicos de los mismos incluyen compuestos de amina terciaria, derivados de imidazol y sales de los mismos, ejemplos de los compuestos de amina terciaria y sus sales incluyen trietilamina, dimetilbencilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 1,5-diazabicyclo[4,3,0]nona-5-eno, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno, sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno, sal de ftalato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno, piridina, 4-dimetilaminopiridina, 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilaminopropilamina, 3-dibutilaminopropilamina, 2-dietilaminoetilamina, 1-dietilamino-4-aminopentano, N-(3-aminopropil)-N-metilpropandiamina, 1-(2-aminoetil)piperazina, 1,4-bis(2-aminoetil)piperazina, 3-(3-dimetilaminopropil)propilamina, 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, 4-(2-aminoetil)morfolina y 4-(3-aminopropil)morfolina, y ejemplos de los derivados de imidazol y sus sales incluyen imidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol y 1-aminoetil-2-metilimidazol.

Un compuesto a mezclar como el compuesto que promueve una reacción de curado de la resina epoxi con el agente de curado anhídrido de ácido no está limitado a los compuestos mencionados anteriormente, y los compuestos mencionados anteriormente se pueden mezclar en combinación de varias especies, pero cuando se mezcla el compuesto que contiene el átomo de nitrógeno, existe una restricción de la cantidad contenida del átomo de nitrógeno descrita más adelante y el compuesto que contiene el átomo de nitrógeno debe mezclarse para pertenecer a esta restricción.

Es decir, la cantidad contenida del compuesto que contiene el átomo de nitrógeno en la presente invención se define por la cantidad contenida del átomo de nitrógeno contenido en el compuesto que contiene el átomo de nitrógeno, independientemente de la estructura química de un compuesto. En la composición de resina epoxi de la presente invención, la cantidad contenida del átomo de nitrógeno procedente del compuesto que contiene el átomo de nitrógeno debe ser de 0 a 0,5 % en peso con respecto a la suma de la composición de resina epoxi, se prefiere la cantidad menos contenida, y más preferentemente, el compuesto que contiene el átomo de nitrógeno no está sustancialmente contenido.

Cuando la cantidad contenida del átomo de nitrógeno procedente del compuesto que contiene el átomo de nitrógeno

es más de 0,5 % en peso, en la composición de resina epoxi, el aumento inicial de la viscosidad es grande, la impregnación con el sustrato de fibra de refuerzo se deteriora y un buen artículo moldeado no puede ser logrado. Se considera que este estado se debe a que, como se describió anteriormente, un átomo de nitrógeno trivalente tiene una electronegatividad más alta y una polarización más pequeña que el átomo de fósforo y es una denominada base dura. Además, con el fin de mejorar aún más la impregnación al sustrato de fibra de refuerzo, o para moldear un material compuesto que tiene un gran tamaño en un corto tiempo, se prefiere más que la cantidad contenida del átomo de nitrógeno (con referencia a la composición de resina epoxi) procedente del compuesto que contiene el átomo de nitrógeno se mantenga por debajo de la cantidad contenida del átomo de fósforo (con referencia a la composición de resina epoxi) contenido en el compuesto de fósforo orgánico [C].

El compuesto que contiene el átomo de nitrógeno definido en la presente invención se refiere a un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno y puede hacer reaccionar la resina epoxi, y este compuesto incluye un compuesto que promueve una reacción de curado entre la resina epoxi y el agente de curado anhídrido de ácido, un compuesto que hace que la resina epoxi se polimerice, y un compuesto que reacciona con la resina epoxi. Ejemplos específicos de este compuesto son compuestos de nitrógeno orgánico trivalente e incluyen compuestos que contienen grupos amino primarios, compuestos que contienen grupos amino secundarios y compuestos que contienen grupos amino terciarios. Ejemplos más específicos del compuesto que contiene el átomo de nitrógeno incluyen diversos compuestos de amina alifática conocidos como agentes de curado para una resina epoxi, compuestos de amina aromática, compuestos de imidazol, compuestos de amina terciaria y similares. Además, una resina epoxi que tiene un grupo aminoglicidilo también se incluye en el compuesto que contiene el átomo de nitrógeno en la presente invención dado que tiene un grupo amino terciario y contribuye a una reacción de la resina epoxi.

La cantidad contenida del átomo de nitrógeno (% en peso) procedente del compuesto que contiene el átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi puede cuantificarse mediante un método de cálculo descrito más adelante a partir de sustancias mezcladas de la composición de resina epoxi y una relación de mezcla de las sustancias mezcladas, o puede cuantificarse mediante análisis elemental orgánico de la composición de resina epoxi o el producto curado con resina. Como la cantidad del átomo de nitrógeno contenido en la composición de resina epoxi se cuantifica a partir de los resultados de las mediciones de la cantidad contenida del átomo de nitrógeno cuantificado mediante el uso del producto curado con resina, la cantidad contenida del átomo de nitrógeno en el producto curado con resina, cuantificada por el análisis elemental orgánico del producto curado con resina, se puede considerar que es igual a la cantidad contenida del átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi.

En la presente invención, es necesario que una cantidad de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable contenido en la composición de resina epoxi sea de 0 a 5 % en peso con respecto a la suma de la composición de resina epoxi.

El compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable definido en la presente invención se refiere a un compuesto que se polimeriza a una temperatura inferior a la temperatura de una reacción de curado de la resina epoxi con el anhídrido de ácido en presencia del iniciador de polimerización. Ejemplos específicos de este compuesto son diversos compuestos que tienen un grupo vinilo, e incluyen normalmente resinas de poliéster insaturadas, resinas de éster vinílico, resinas de bismaleimida, estireno, metacrilato de glicidilo y compuestos formados por adición de ácido acrílico o ácido metacrílico a un extremo de éteres diglicídicos tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol, pero otros compuestos corresponden al compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable siempre que tenga un grupo vinilo. Dado que la reacción de polimerización de los compuestos que tienen un grupo vinilo es rápida, aumenta la viscosidad inicial en el moldeo de la composición de resina epoxídica y deteriora la impregnación al sustrato de fibra de refuerzo, y por lo tanto no se puede obtener un buen artículo moldeado. Además, dado que la contracción debida a la polimerización es mayor que la resina epoxi, el aspecto y la calidad superficial de los artículos moldeados se deterioran (la aspereza aumenta) y por lo tanto no se prefiere particularmente para elementos en los que un buen diseño es importante como piezas de automóvil.

Por la razón descrita anteriormente, la cantidad contenida de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable contenido en la composición de resina epoxi es preferentemente de 0 a 3 % en peso con respecto a la suma de la composición de resina epoxi, y más preferentemente de 0 a 1 % en peso, y además preferentemente, el compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable no está sustancialmente contenido. La existencia del grupo insaturado polimerizable puede identificarse separando la composición de resina epoxi en cada componente de mezcla usando CPG (cromatografía de permeación en gel) o HPLC (cromatografía líquida de alta resolución), extrayendo cada componente de mezcla y analizándolo con RMN.

En la presente invención, cuando una cantidad contenida de un átomo de fósforo en la composición de resina epoxi se indica por R_p (% en peso), una cantidad contenida de un átomo de nitrógeno se indica por R_N (% en peso), y una cantidad de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable se indica por R_U (% en peso), se calculan usando las siguientes ecuaciones de cada cantidad contenida de átomo en sustancias mezcladas en la composición de resina epoxi y una relación de la mezcla de las sustancias mezcladas.

$$R_p = W_C \times (31 / MW_C) / W_S \times 100$$

$$R_N = ((W_{A2} \times 14 / MW_{N1}) + (W_D \times 14 / MW_{N2})) / W_S \times 100$$

$$R_U = (W_{A3} + W_E) / W_S \times 100$$

- 5 W_{A1} : Partes totales en peso de una resina epoxi [A1] que no contiene ni un átomo de nitrógeno ni un grupo insaturado polimerizable en la composición de resina epoxi
 W_{A2} : Partes totales en peso de una resina epoxi [A2] que contiene un átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi
 W_{A3} : Partes totales en peso de una resina epoxi [A3] que contiene un grupo insaturado polimerizable en la
10 composición de resina epoxi
 W_A : ($W_{A1} + W_{A2} + W_{A3}$)
 W_B : Partes totales en peso de un compuesto de anhídrido de ácido [B] en la composición de resina epoxi
 W_C : Partes totales en peso de un compuesto de fósforo orgánico [C] en la composición de resina epoxi
15 W_D : Partes totales en peso de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno, distinto de la resina epoxi [A2], que contiene un átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi
 W_E : Partes totales en peso de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable, distinto de la resina epoxi [A3], que contiene un grupo insaturado polimerizable en la composición de resina epoxi
 W_F : Partes totales en peso de otras sustancias mezcladas en la composición de resina epoxi
 W_S : ($W_A + W_B + W_C + W_D + W_E + W_F$)
20 MW_C : Peso molecular de un compuesto de fósforo orgánico [C]
 MW_{N1} : Peso molecular de una resina epoxi [A2] que contiene un átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi
 MW_{N2} : Peso molecular de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno, distinto de una resina epoxi, que contiene un átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi
25 Peso atómico del fósforo: 31
Peso atómico del nitrógeno: 14

En lo sucesivo en este documento, se describirán los métodos para determinar las cantidades de la resina epoxi [A], el agente de curado anhídrido de ácido [B] y el compuesto de fósforo orgánico [C] a mezclar, respectivamente, y la
30 cantidad contenida del átomo de fósforo, la cantidad contenida del átomo de nitrógeno, y la cantidad contenida del compuesto que contiene un grupo insaturado polimerizable por análisis a partir de la composición de resina epoxi. El siguiente método es solo un ejemplo, y el método para analizar las cantidades mezcladas y las cantidades contenidas de los componentes que constituyen la composición de resina epoxi de la presente invención no está limitado a esto.

35 En primer lugar, la composición de resina epoxi se disuelve en cloroformo para separarla en una fracción soluble en cloroformo y una fracción insoluble en cloroformo. A continuación, la fracción soluble en cloroformo se separa en cada componente usando CPG (cromatografía de permeación en gel) y se extrae cada componente. Midiendo una relación en peso de cada componente y RMN (resonancia magnética nuclear) de sustancias separadas, se puede
40 determinar la estructura molecular y la cantidad contenida de la resina epoxi [A], el agente de curado anhídrido de ácido [B] y el compuesto que contiene un grupo insaturado polimerizable en la composición de resina epoxi. Además, la composición de resina epoxi puede someterse a espectrometría de masas usando GC-MS (cromatografía de gases-espectrometría de masas) o TG-MS (espectrometría de masas de termogravimetría) para identificar cada componente. Además, la cantidad contenida del átomo de fósforo y la cantidad contenida del átomo
45 de nitrógeno en la composición de resina epoxi puede determinarse quemando la composición de resina epoxi mediante un método de análisis elemental orgánico, o puede cuantificarse por ICP-MS (espectrometría de masas de fuente de plasma acoplada inductivamente).

50 La resina epoxi [A] en la presente invención se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi en una molécula.

Ejemplos específicos de la resina epoxi [A] de la presente invención incluyen éter glicidílico aromático obtenido a partir de fenol que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo, éter glicidílico alifático obtenido a partir de alcohol que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo, glicidilamina obtenida a partir de amina, éster glicidílico obtenido a partir de
55 ácido carboxílico que tiene una pluralidad de grupos carboxilo, y resinas epoxi que tienen un anillo de oxirano.

Ejemplos del éter glicidílico aromático que pueden usarse como la resina epoxi [A] en la presente invención incluyen éteres diglicidílicos obtenidos de bisfenol, tales como éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol AD, éter diglicidílico de bisfenol S, y similares; éter poliglicidílico de novolac obtenido a partir de fenol, alquiflenol y similares; éter diglicidílico de resorcinol, éter diglicidílico de hidroquinona, éter diglicidílico de 4,4'-dihidroxibifenilo, éter diglicidílico de 4,4'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetrametilbifenilo, éter diglicidílico de 1,6-dihidroxinaftaleno, éter diglicidílico de 9,9'-bis(4-hidroxifenil)fluoreno, éter diglicidílico de tris(p-hidroxifenil)metano, éter tetraglicidílico de tetrakis(p-hidroxifenil)etano, y éter diglicidílico que tiene cadena principal de oxazolidona obtenida haciendo reaccionar éter diglicidílico de bisfenol A con isocianato difuncional. Ejemplos del éter glicidílico alifático que pueden usarse como la resina epoxi [A] en la presente invención incluyen éter diglicidílico de etilenglicol, éter diglicidílico de propilenglicol, éter diglicidílico de 1,4-butanodiol, éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol, éter
65

diglicídilico de neopentilglicol, éter diglicídilico de ciclohexanodimetanol, éter diglicídilico de glicerina, éter triglicídilico de glicerina, éter diglicídilico de trimetiloletano, éter triglicídilico de trimetiloletano, éter diglicídilico de trimetilolpropano, éter triglicídilico de trimetilolpropano, éter tetraglicídilico de pentaeritritol, éter diglicídilico de dodecahidrobisfenol A y éter diglicídilico de dodecahidrobisfenol F. Ejemplos de la resina epoxi que tiene un anillo de oxirano, que se pueden usar como la resina epoxi [A] en la presente invención, incluyen vinil ciclohexeno dióxido, dióxido de dipenteno, ácido 3,4-epoxiciclohexanocarboxílico, 3,4-epoxiciclohexilmetilo, bis(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato, dicitropentadieno dióxido, bis(2,3-epoxiciclopentil)éter y oligómero de 4-vinil ciclohexeno dióxido. Ejemplos de éster glicídilico como resinas epoxi de tipo éster diglicídilico, que se pueden usar como la resina epoxi [A] en la presente invención, incluyen éster diglicídilico de ácido ftálico, éster diglicídilico de ácido tereftálico, éster diglicídilico de ácido hexahidroftálico y éster diglicídilico de ácido dímero. Entre ellos, éter diglicídilico de bisfenol A, éter diglicídilico de bisfenol F y éster diglicídilico de bisfenol AD se usan preferentemente como la resina epoxi [A] en la presente invención, dado que estos éteres diglicídilicos tiene un excelente equilibrio de viscosidad de una composición de resina, resistencia al calor del producto resultante curado con resina y propiedades mecánicas tales como módulo de elasticidad.

Ejemplos de diglicídil amina como la resina epoxi, que no es preferente como la resina epoxi [A] en la presente invención debido a que un átomo de nitrógeno trivalente está contenido en su molécula, incluyen diglicídilanilina, tetraglicídildiaminodifenilmetano, N,N,N',N'- tetraglicídil-m-xililendiamina y 1,3-bis(diglicídilaminometil)ciclohexano; triglicídil-m-aminofenol y triglicídil-p-aminofenol que tienen ambas estructuras de éter glicídilico y glicídil amina. El agente de curado anhídrido de ácido [B] de la presente invención se refiere a un compuesto que tiene uno o más grupos anhídrido de ácido, que pueden reaccionar con un grupo epoxi de la resina epoxi, en una molécula.

Como agente de curado anhídrido de ácido [B] en la presente invención, es eficaz usar anhídrido de ácido que tiene un anillo cicloalcano o un anillo cicloalqueno para potenciar la resistencia al calor o las propiedades mecánicas de los artículos curados. Ejemplos específicos del anhídrido de ácido que tiene un anillo cicloalcano o un anillo cicloalqueno incluyen anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido metilidronádico, dianhídrido de ciclopentanotetracarboxílico, anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, anhídrido metil-1,2,3,6-tetrahidroftálico, anhídrido nádico, anhídrido metilnádico, dianhídrido biciclo[2.2.2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxílico, y anhídrido 4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-il)-3-metil-1,2,5,6-tetrahidroftálico, pero sin limitación a estos compuestos. Un anhídrido de ácido que no tiene ni un anillo aromático, ni un anillo de cicloalcano o ni un anillo de cicloalqueno como un componente opcional se puede usar para la composición de resina epoxi de la presente invención. Ejemplos de dicho anhídrido de ácido incluyen anhídrido succínico.

La composición de resina epoxi de la presente invención preferentemente tiene una viscosidad de 0,1 a 2 Pa*s a 25 °C. La razón de esto es que al ser la viscosidad de 2 Pa*s o menos, la viscosidad a la temperatura de moldeo puede reducirse, el tiempo requerido para la inyección al sustrato de fibra de refuerzo se acorta, y por lo tanto puede evitarse la causa de la no impregnación. La razón de esto también es que al ser la viscosidad de 0,1 Pa*s o más, la viscosidad a la temperatura de moldeo no se vuelve demasiado baja, por lo tanto, se puede involucrar aire para evitar la causa de la fosa tras la inyección al sustrato de la fibra de refuerzo, la impregnación se vuelve no uniforme, y esto permite evitar la causa de la no impregnación.

La viscosidad en la presente invención se determina midiendo la viscosidad de la composición de resina epoxi justo después de prepararla, por ejemplo, sobre la base de un método de medición que usa un viscosímetro de tipo de placa cónica en ISO 2884-1 (1999). Ejemplos de aparatos de medición pueden incluir TVE-30H fabricado por TOKI SANGYO Co., Ltd.

En la composición de resina epoxi de la presente invención, se prefiere que cuando los tiempos requeridos para un índice de curado obtenido por medición dieléctrica a una temperatura mantenida constante para alcanzar el 10 % y el 90 % se indican por t_{10} y t_{90} , t_{10} y t_{90} tienen una temperatura específica T que satisface las siguientes tres expresiones relacionales:

$$1 \leq t_{10} \leq 10 \quad (1)$$

$$3 \leq t_{90} \leq 30 \quad (2)$$

y

$$1 < t_{90}/t_{10} \leq 3 \quad (3),$$

en las que t_{10} representa un tiempo (min) requerido para que el índice de curado alcance el 10 % después del inicio de la medición a una temperatura T y t_{90} representa un tiempo (min) requerido para que el índice de curado alcance el 90 % después del inicio de la medición a una temperatura T.

Los valores de la medición dieléctrica no corresponden únicamente a la viscosidad o al módulo de elasticidad, si no que la medición dieléctrica es útil para describir un perfil de curado de una resina termoendurecible, que varía desde un líquido de baja viscosidad hasta un sólido amorfo de alto módulo. En la medición dieléctrica, el perfil de curado se

determina a partir de un cambio de tiempo de una viscosidad iónica (resistividad equivalente) calculada a partir de una constante dieléctrica compleja que se mide aplicando un campo eléctrico de alta frecuencia a la resina termoendurecible.

- 5 Como dispositivo de medición dieléctrica, por ejemplo, se puede usar un monitor de curado MDE-10 fabricado por Holometrix-Micromet. En cuanto a un método de medición, en primer lugar, la junta tórica fabricada por Viton, que tiene un diámetro interno de 32 mm y un espesor de 3 mm, se coloca en el plano inferior de la mini prensa MP2000 programable, en la que el sensor TMS de 1 pulgada se ha internado, y la temperatura de la prensa se fija a una temperatura predeterminada T. A continuación, la composición de resina epoxi se vierte en el interior de la junta tórica, y la prensa se cierra. Se controla el cambio de tiempo de la viscosidad iónica de la composición de resina. La medición dieléctrica se lleva a cabo a las frecuencias de 1, 10, 100, 1.000 y 10.000 Hz, y el logaritmo $\log(\sigma)$ de la viscosidad iónica independiente de la frecuencia se obtiene usando un software (EUMETRIC) proporcionado en el dispositivo.
- 10
- 15 Un índice de curado durante un tiempo t requerido para el curado se determina a partir de la ecuación (4) y el tiempo requerido para que un índice de curado alcance el 10 % se indica por t_{10} y el tiempo requerido para que un índice de curado alcance el 90 % se indica por t_{90} .

$$\text{Índice de curado} = \{\log(at) - \log(amax)\} / \{\log(amax) - \log(amin)\} \times 100 \quad (4)$$

20

Índice de curado: (unidad: %)
 at: viscosidad iónica a un tiempo t (unidad: $\Omega \cdot \text{cm}$)
 amin: valor mínimo de viscosidad iónica (unidad: $\Omega \cdot \text{cm}$)
 amax: valor máximo de viscosidad iónica (unidad: $\Omega \cdot \text{cm}$)

25

El control de la viscosidad iónica por medición dieléctrica es relativamente fácil incluso cuando una reacción de curado es rápida. Además, dado que la viscosidad iónica también se puede medir después de la gelificación, y tiene una propiedad de aumentar a medida que avanza el curado y saturarse con la finalización del curado, se puede usar para controlar no solo un cambio inicial en la viscosidad sino también el progreso de una reacción de curado. Como se ha descrito anteriormente, un valor logarítmico de la viscosidad iónica, que se normaliza de tal manera que un valor mínimo es 0 % y un valor saturado (un valor máximo) es 100 %, se denomina índice de curado, y este índice se usa para describir un perfil de curado de una resina termoendurecible. Si el tiempo requerido para que un índice de curado alcance el 10 % se usa como un índice relacionado con la velocidad de aumento inicial de la viscosidad, y el tiempo requerido para que un índice de curado alcance el 90 % se usa como un índice relacionado con el tiempo de curado, es posible indicar unas condiciones preferentes para un pequeño aumento inicial en la viscosidad y para el curado en un corto tiempo.

30

35

Para resumir el significado de las tres expresiones relacionales mencionadas anteriormente definidas en la presente invención, en la temperatura específica T, t_{10} proporcional a un tiempo durante el cual la composición de resina epoxi puede fluidizar (un tiempo en el que la fluidización es posible) es de 1 minuto o más y 10 minutos o menos (ecuación (1)), t_{90} proporcional a un tiempo, en el cual el curado de la composición de resina epoxi está casi completado y la retirada del molde es posible (un tiempo en el que la retirada de la herramienta de moldeo es posible), es de 3 minutos o más y 30 minutos o menos (ecuación (2)), y es posible una relación del tiempo en el que es posible la retirada de la herramienta de moldeo al tiempo en el que es posible la fluidización de la composición de resina epoxi es mayor que 1 y 3 o menos (ecuación (3)). Es decir, en el intervalo mencionado anteriormente, cuando el t_{10} es grande, la composición de resina epoxi se impregna fácilmente con el material base de fibra de refuerzo, y cuando el t_{90} es pequeño, esto significa que la velocidad de curado de la composición de resina epoxi es rápida, y por lo tanto un valor de t_{90}/t_{10} es mayor que 1, y más preferentemente se vuelve más pequeño en un intervalo de 3 o menos.

40

45

- 50 Considerando un equilibrio con una temperatura de moldeo que se describe más adelante, la temperatura específica T está preferentemente en un intervalo de 90 a 130 °C.

En la composición de resina epoxi de la presente invención, se prefiere que en el tono de color obtenido midiendo un producto curado con resina que se prepara curando la composición de resina epoxi a 100 °C durante 20 minutos con un espectrofotómetro de fuente de luz múltiple, las expresiones relacionales de $|a^*| \leq 2$ y $|b^*| \leq 5$ se mantengan con una pieza de prueba de 2 mm de espesor. En este tono de color, si a^* se desvía en una dirección positiva de este intervalo, la resina se tiñe de color rojo, y si a^* se desvía en una dirección negativa, la resina se tiñe de color verde. Además, si b^* se desvía en una dirección positiva de este intervalo, la resina se tiñe de color amarillo, y si b^* se desvía en una dirección negativa, la resina se tiñe de color azul. Es decir, cuando el producto curado con resina obtenido usando la composición de resina epoxi de la presente invención pertenece al intervalo anterior, tiene ventajas de que en el caso de hacer que la fibra de refuerzo sea visible, aparentemente para usar el material compuesto reforzado con fibra para decoración o diseño, se aumenta la sensación transparente del material compuesto reforzado con fibra y el color apenas se vuelve irregular aunque el espesor de una resina sea desigual. Desde el punto de vista de esto, a^* y b^* están preferentemente más cerca de cero. El tiempo de curado se refiere al tiempo entre un punto de inicio que inyecta la composición de resina epoxi en una herramienta de moldeo y un punto

55

60

65

de inicio que retira una herramienta de moldeo.

La medición del tono de color del producto curado con resina se realiza, por ejemplo, del siguiente modo. En primer lugar, se usa una pieza de prueba que tiene un tamaño de 30 mm × 30 mm (cuadrado) × 2 mm (en espesor) cortado de la placa curada con resina, y el tono de color de la placa curada con resina se expresa en un sistema colorimétrico $L^* a^* b^*$ (el sistema colorimétrico $L^* a^* b^*$ se usa para expresar un color de una sustancia, la claridad se expresa mediante L^* , y la cromaticidad se expresa mediante a^* y b^* . En este caso, a^* indica una dirección de color rojo, $-a^*$ indica una dirección de color verde, b^* indica una dirección de color amarillo, y $-b^*$ indica una dirección de color azul) especificado por la norma JIS Z 8729 (2004) con un espectrofotómetro de fuente de luz múltiple (MSC-P fabricado por SUGA TEST INSTRUMENTS Co., Ltd.). La transmitancia espectral se mide en las condiciones de modo de luz transmitida, fuente de luz C, campo visual de 2°, ángulo de incidencia de 8° y sin incluir luz de reflexión especular a un intervalo de longitud de onda de 380 a 780 nm.

El tono de color del producto curado con resina se ve afectado por una estructura molecular y un valor de calentamiento de reacción de cada componente que excluye los efectos de las impurezas en la composición de resina epoxi, y hay tendencias a ser teñidos de color rojo por una estructura de amina aromática, a ser teñidos de color amarillo por una estructura de éter aromático, y a volverse de color denso si el valor de calentamiento es grande. Es decir, dado que una cantidad del compuesto que contiene el átomo de nitrógeno, el valor de calentamiento de reacción del acelerador de curado que contiene nitrógeno o el valor de calentamiento de reacción del grupo insaturado polimerizable afecta adversamente al tono de color, las cantidades contenidas de estos compuestos son preferentemente pequeñas.

En la composición de resina epoxi de la presente invención, una T_g del producto curado con resina curado a 100 °C durante 20 minutos es preferentemente de 90 a 150 °C. Al ser la T_g a una temperatura de 90 °C o superior, se asegura la resistencia térmica del producto curado con resina, y al ser la T_g a una temperatura de 150 °C o inferior, se inhibe la contracción de la composición de resina epoxi debido al curado, y además, se puede evitar el deterioro de la calidad de la superficie del material compuesto reforzado con fibra, procedente de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la composición de resina epoxi y la fibra de refuerzo. Además, la T_g es más preferentemente de 100 a 150 °C desde el punto de vista de la relación entre la resistencia al calor y la calidad de la superficie. Como se ha descrito anteriormente, el tiempo de curado significa el tiempo entre un punto de inicio que inyecta la composición de resina epoxi en una herramienta de moldeo y un punto de inicio que retira una herramienta de moldeo.

La T_g del producto curado con resina obtenido usando la composición de resina epoxi de la presente invención es un valor medido a una velocidad de aumento de temperatura de 40 °C/min con un aparato DSC. Más específicamente, en una porción que muestra un cambio gradual de una curva de DSC obtenida, una temperatura de la intersección de una línea recta que es un conjunto de puntos igualmente distantes en una dirección de eje vertical desde una línea extendida de una línea de base y una línea curva de una porción con un cambio gradual de transición vítrea se designa como T_g . Hay muchos métodos de medición de T_g , por ejemplo, además de un método para usar un aparato DSC, hay un método para usar un aparato TMA, basado en la expansión térmica, un método para usar un aparato DMA, basado en la viscoelasticidad, y similares, pero la medición puede variar de un método a otro debido a la diferencia en los principios de medición. Además, en la medición que utiliza la absorción de calor por el aparato DSC, dado que una velocidad de aumento de temperatura tiene un efecto sobre los valores medidos, un valor determinado por la condición de medición mencionada anteriormente se designa como T_g en la presente invención.

La composición de resina epoxi de la presente invención se caracteriza porque un aumento inicial de la viscosidad es pequeño, un tiempo durante el cual puede inyectarse la composición de resina es largo, y la composición de resina puede curarse en un tiempo corto. Por lo tanto, es más adecuado para el método RTM en el que la temperatura del molde se mantiene constantemente durante un proceso desde la inyección de una resina hasta el desmoldeo, pero se puede aplicar a todos los métodos de moldeo que usan una resina líquida termoendurecible como un método RTM en el que una resina inyectada se cura elevando su temperatura, y un método de laminado manual, un método de pultrusión y un método de enrollamiento de filamentos, y similares distintos del método RTM, y tiene efectos de acortar un tiempo de moldeo y mejorar una propiedad de impregnación de la fibra de refuerzo en cualquier método de moldeo.

A continuación, se describirá un ejemplo de un método para producir un material compuesto reforzado con fibra usando la composición de resina epoxi de la presente invención.

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención se produce preferentemente inyectando la composición de resina epoxi calentada en un sustrato de fibra de refuerzo dispuesto en una herramienta de moldeo calentada a una temperatura específica T , impregnando el sustrato de fibra de refuerzo con la composición de resina epoxi y curando la composición de resina epoxi en la herramienta de moldeo.

En este caso, la razón por la cual la composición de resina epoxi de la presente invención satisface preferentemente las expresiones relacionales de las ecuaciones (1) a (3) descritas anteriormente en la temperatura específica T se

describirá nuevamente considerando una relación con el método de producción anterior de el material compuesto reforzado con fibra.

5 Cuando existe la temperatura específica T que satisface las expresiones relacionales de las ecuaciones (1) a (3) descritas anteriormente, al seleccionar la temperatura específica T como temperatura de la herramienta de moldeo, las ecuaciones (1) a (3) expresan un comportamiento de curado de una resina. Es decir, dado que t_{10} tiene una relación proporcional con un tiempo durante el cual la resina se puede inyectar en el sustrato de fibra de refuerzo y se puede impregnar con el sustrato de fibra de refuerzo, la ecuación (1) muestra que es posible asegurar un tiempo suficiente para inyectar la composición de resina epoxi en un sustrato de fibra de refuerzo dispuesto en una herramienta de moldeo calentada a una temperatura específica T, e impregnar la composición de resina epoxi con el sustrato de fibra de refuerzo. A continuación, dado que t_{90} tiene una relación proporcional con un tiempo entre el inicio de la inyección y la retirada de un molde después de completar gran parte del curado, la ecuación (2) muestra que es posible llevar la composición de resina epoxi a un estado curado en el que se puede retirar una herramienta de moldeo en un corto tiempo (para acortar un ciclo de moldeo) en una herramienta de moldeo calentada a una temperatura específica T. Además, una relación t_{90}/t_{10} representa una relación entre los tiempos mencionados anteriormente, y la ecuación (3) muestra que es posible asegurar un tiempo suficiente para inyectar la composición de resina epoxi en un sustrato de fibra de refuerzo e impregnar la composición de resina con el sustrato de fibra de refuerzo si se calienta la herramienta de moldeo a una temperatura específica T, y también muestra que es posible llevar la composición de resina epoxi a un estado curado en el cual una herramienta de moldeo puede retirarse en poco tiempo (para acortar un ciclo de moldeo), que es una característica conflictiva. Por tanto, la presente invención permite perseguir una buena propiedad de impregnación y la reducción del ciclo de moldeo simultáneamente, las cuales son convencionalmente incompatibles entre sí, calentando una herramienta de moldeo a una temperatura específica T y usando la composición de resina epoxi de la presente invención.

25 Una temperatura de moldeo (temperatura de curado por calor) de la composición de resina epoxi, es decir, la temperatura específica T es preferentemente de 90 a 130 °C. Al ser la temperatura específica T a una temperatura de 90 a 130 °C, se acorta el tiempo requerido para el curado y al mismo tiempo se mitiga la contracción térmica después de retirar un molde, y de este modo se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra de alta calidad superficial.

30 La temperatura a la que se calienta la composición de resina epoxi se determina a partir de una relación entre la viscosidad inicial y un aumento en la viscosidad de la composición de resina epoxi en términos de la impregnación al sustrato de fibra de refuerzo, y preferentemente de 40 a 70 °C, y más preferentemente 50 a 60 °C.

35 En dicho método de producción de dicho material compuesto reforzado con fibra, se prefiere seleccionar una condición adecuada, por ejemplo, se emplea una herramienta de moldeo que tiene una pluralidad de puertos de inyección y se inyecta una composición de resina epoxi simultánea o secuencialmente a intervalos a través de una pluralidad de puertos de inyección, dependiendo del material compuesto reforzado con fibra deseado ya que se puede lograr flexibilidad capaz de responder a artículos moldeados con diversas formas y tamaños. Las restricciones no se imponen en el número y las formas de los puertos de inyección, pero se prefieren más puertos de inyección con el fin de permitir la inyección en un corto tiempo, y con respecto a su disposición, se prefiere una posición tal que una longitud a través de la cual se fluidiza una resina pueda reducirse dependiendo de la forma de un artículo moldeado.

45 La composición de resina epoxi usada para el método de producción del material compuesto reforzado con fibra se prepara preferentemente calentando una solución a que contiene la resina epoxi [A] y una solución b que contiene el agente de curado anhídrido de ácido [B] por separado, mezclando estas dos soluciones con un mezclador justo antes de la inyección, e inyectando la mezcla resultante desde el punto de vista de la vida útil de una resina. El acelerador de curado [C] y otros componentes mezclados se pueden mezclar en cualquiera de la solución a y la solución b, y se pueden mezclar por adelantado en cualquiera de las soluciones a y b a usar.

50 Una presión de inyección de la composición de resina epoxi es generalmente de 0, 1 a 1,0 MPa, y también se puede emplear un método VaRTM (moldeo por transferencia de resina asistida por vacío) para inyectar la composición de resina evacuando el interior del molde al vacío, pero desde el punto de vista del tiempo de inyección y la economía de las instalaciones, la presión de inyección es preferentemente en general de 0,1 a 0,6 MPa. Además, incluso si la inyección se realiza a presión, cuando el interior del molde se evacua al vacío antes de inyectar la composición de resina, se prefiere ya que es posible evitar que se produzcan los vacíos.

60 A continuación, se describirá un ejemplo del material compuesto reforzado con fibra obtenido usando la composición de resina epoxi de la presente invención y la fibra de refuerzo.

65 En el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, como fibra de refuerzo, se usan adecuadamente fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de carbono y fibras de boro. Entre ellas, se usan adecuadamente fibras de carbono porque se obtienen materiales compuestos reforzados con fibra ligeros y de buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia y módulo de elasticidad.

La fibra de refuerzo puede ser fibras cortas o fibras continuas, y estas fibras pueden usarse en combinación. Se prefieren las fibras continuas con el fin de obtener materiales compuestos reforzados con fibra de alta Vf.

5 En los materiales compuestos reforzados con fibra de la presente invención, las fibras de refuerzo se pueden usar en forma de hebras. Sin embargo, se usan adecuadamente sustratos de fibra de refuerzo en los que las fibras de refuerzo se procesan en forma de esterillas, tejidos, tricotados, trenzas o láminas unidireccionales. Entre ellos, se usan adecuadamente tejidos porque se pueden obtener fácilmente materiales compuestos reforzados con fibra que tienen alta Vf, y su manipulación es fácil.

10 Una relación del volumen real de las fibras de refuerzo al volumen aparente de los tejidos se designa como fracción de empaquetamiento de los tejidos. La fracción de empaquetamiento se determina mediante la ecuación $W/(1.000 \cdot t \cdot pf)$, en la que W representa la masa por unidad de área (unidad: g/cm²), t representa el espesor (mm) y pf representa una densidad de las fibras de refuerzo (unidad: g/cm³). La masa por unidad de área y el espesor de los tejidos se determinan de acuerdo con la norma JIS R 7602 (1995). Dado que es fácil producir materiales compuestos reforzados con fibra que tengan alta Vf a partir de tejidos con alta fracción de empaquetamiento, la fracción de empaquetamiento de los tejidos es de 0,10 a 0,85, preferentemente de 0,40 a 0,85, y más preferentemente de 0,50 a 0,85.

20 Con el fin de obtener materiales compuestos reforzados con fibras de la presente invención que tengan una alta resistencia específica y un módulo de elasticidad específico, la fracción de volumen de fibra Vf de los mismos es de 40 a 85 %, y preferentemente de 45 a 85 %. La fracción de volumen de fibra Vf del material compuesto reforzado con fibra tal como se usa en el presente documento es un valor definido del modo siguiente y medido de acuerdo con la norma ASTM D 3171 (1999), y se refiere a la Vf en un estado después de inyectar la composición de resina epoxi en un sustrato de fibra de refuerzo y curarlo. Es decir, la fracción de volumen de fibra Vf del material compuesto reforzado con fibra se puede determinar a partir de un espesor h del material compuesto reforzado con fibra usando la siguiente ecuación.

$$\text{Fracción de volumen de fibra Vf (\%)} = (Af \times N) / (pf \times h) / 10$$

30 Af: peso por 1 m² de un sustrato de fibra (g/m²)
 N: número de sustratos de fibra laminada
 pf: densidad de la fibra de refuerzo (g/m³)
 h: espesor del material compuesto reforzado con fibra (pieza de prueba) (mm)

35 Cuando se desconoce el peso Af por 1 m² de un sustrato de fibra, el número N de sustratos de fibra laminada y la densidad pf de la fibra de refuerzo, la fracción de volumen de fibra del material compuesto reforzado con fibra se mide de acuerdo con cualquiera de un método de combustión o un método de descomposición de nitrato basado en la norma JIS K 7075 (1991) o un método de descomposición de sulfato. Para la densidad de la fibra de refuerzo usada en este caso, se usa un valor medido de acuerdo con la norma JIS R 7603 (1999).

40 Un método de medición específico de un espesor h del material compuesto reforzado con fibra no está particularmente limitado siempre que sea un método que pueda medir exactamente el espesor del material compuesto reforzado con fibra, pero se prefiere medir con un micrómetro especificado en la norma JIS B 7502 (1994) o un instrumento que tenga una precisión igual o superior al micrómetro mencionado anteriormente como se describe en la norma JIS K 7072 (1991). Cuando no se puede medir el espesor debido a la forma complicada del material compuesto reforzado con fibra, se puede cortar una muestra (muestra que tiene un determinado nivel de forma y un determinado nivel de tamaño para medir) del material compuesto reforzado con fibra y la muestra puede medirse.

50 El material compuesto reforzado con fibra obtenido usando la composición de resina epoxi de la presente invención consiste preferentemente en fibras de refuerzo y el producto curado con resina cuyo tono de color determinado con un espectrofotómetro de fuente de luz múltiple satisface las expresiones relacionales de $|a^*| \leq 2$ y $|b^*| \leq 5$ en una pieza de prueba de 2 mm de espesor. Los significados de a* y b* son como se han descrito anteriormente. Si a* se desvía en una dirección positiva de este intervalo, la resina se tiñe de color rojo y si a* se desvía en una dirección negativa, la resina se tiñe de color verde, y si b* se desvía en una dirección positiva de este intervalo, la resina es de color amarillo y si b* se desvía en una dirección negativa, la resina se tiñe de color azul. Por lo tanto, cuando el producto curado con resina pertenece al intervalo anterior, tiene ventajas de que en el caso de hacer que la fibra de refuerzo sea visible, aparentemente para usar el material compuesto reforzado con fibra para decoración o diseño, se aumenta la sensación transparente del material compuesto reforzado con fibra y el color apenas se vuelve irregular aunque el espesor de una resina sea desigual. Desde el punto de vista de esto, a* y b* están preferentemente más cerca de cero.

65 Como medio para confirmar, a partir del material compuesto reforzado con fibra resultante, que el tono de color, determinado con un espectrofotómetro de fuente de luz múltiple, del producto curado con resina que constituye el material compuesto reforzado con fibra satisface las expresiones relacionales de $|a^*| \leq 2$ y $|b^*| \leq 5$ en una pieza de prueba de 2 mm de espesor, una técnica, en la que se usa la misma composición de resina que la usada para

moldear el material compuesto reforzado con fibra, se forma una pieza de prueba de 2 mm de espesor a partir de esta composición de resina y se cura a 100 °C durante 20 minutos, y se mide el tono de color de la pieza de prueba curada. El tono de color del producto curado con resina preparado en este momento se puede medir como se describió anteriormente.

5 Una Tg del material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, o una Tg del producto curado con resina que constituye el material compuesto reforzado con fibra, es preferentemente de 90 a 150 °C. Como se describió anteriormente, al ser la Tg a una temperatura de 90 °C o superior, se asegura la resistencia térmica del producto curado con resina, y al ser la Tg a una temperatura de 150 °C o inferior, se inhibe la contracción de la
10 composición de resina epoxi debido al curado, y además, se puede evitar el deterioro de la calidad de la superficie del material compuesto reforzado con fibra, que se obtiene de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la composición de resina epoxi y la fibra de refuerzo. Además, la Tg es más preferentemente de 100 a 140 °C desde el punto de vista de la relación entre la resistencia al calor y la calidad de la superficie.

15 Como medio para confirmar, a partir del material compuesto reforzado con fibra resultante, que una Tg del producto curado con resina que constituye el material compuesto reforzado con fibra es de 90 a 150 °C, se emplea un método para rasurar una pieza de prueba de aproximadamente 20 mg incluyendo la sustancia curada con resina del material compuesto reforzado con fibra. La Tg del material compuesto reforzado con fibra y la Tg del producto curado con resina que constituye el material compuesto reforzado con fibra se puede medir como se describió anteriormente.

20 La Tg del material compuesto reforzado con fibra o la Tg del producto curado con resina que constituye el material compuesto reforzado con fibra se ve afectada por componentes que constituyen la composición de resina epoxi o una temperatura de curado, pero las cantidades mezcladas de resinas epoxi polifuncionales, tales como la resina aminoglicidil epoxi aromática contenida en la composición de resina epoxi, son preferentemente pequeñas, y la temperatura de curado está preferentemente en un intervalo de 90 a 130 °C, y más preferentemente en un intervalo de 90 a 120 °C.

La realización preferente del material compuesto reforzado con fibra de la presente invención incluye una placa amonolítica. Además, otra realización preferente del material compuesto reforzado con fibra incluye una estructura interlaminar en la que los materiales compuestos reforzados con fibra en forma de placa monolítica se posicionan en
30 ambas superficies del material del núcleo, una estructura hueca cuya periferia se cubre con la estructura en forma de placa monolítica y una estructura de canapé en la que el material compuesto monolítico reforzado con fibra en forma de placa monolítica se ubica en una superficie del núcleo.

35 Ejemplos de los materiales del núcleo de la estructura interlaminar y la estructura de canapé incluyen núcleos de panal fabricados de aluminio o aramida, núcleos de espuma fabricados de poliuretano, poliestireno, poliamida, poliimida, cloruro de polivinilo, resina fenólica, resina acrílica o resina epoxi, y maderas tales como balsa. Entre ellos, los núcleos de espuma se usan adecuadamente como material de núcleo porque el material compuesto reforzado con fibra de peso ligero se obtiene a partir de este núcleo de espuma.

40 Con el fin de obtener el material compuesto reforzado con fibras de peso ligero, la densidad del material del núcleo es de 0,02 a 0,9 g/cm³, y preferentemente de 0,02 a 0,5 g/cm³. La densidad del material del núcleo se determina de acuerdo con la norma ISO 845 (1988).

45 Cuando la temperatura de transición vítrea del material del núcleo es baja, puede producirse la deformación del núcleo durante el moldeo y, por lo tanto, la temperatura de transición vítrea del material del núcleo es de 100 °C o superior, preferentemente 120 °C o superior y más preferentemente 140 °C o superior.

50 Cuando el módulo de elasticidad de cizalla del material del núcleo es alto, la tenacidad a la flexión del material compuesto reforzado con fibra de la estructura interlaminar se vuelve alta, y por lo tanto el módulo de elasticidad de cizalla del material del núcleo es de 2,0 MPa o más, preferentemente 4,0 MPa o más, y más preferentemente 6,0 MPa o más. El módulo de elasticidad de cizalla del material del núcleo se determina de acuerdo con la norma ASTM C 273 (2000).

55 Cuando la fracción de celdas cerradas del material del núcleo es alta, la composición de resina apenas penetra en el núcleo, y por lo tanto la fracción de celdas cerradas del material del núcleo es de 0,70 o más, preferentemente 0,80 o más, y más preferentemente 0,90 o más. La fracción de celdas cerradas del material del núcleo se determina de acuerdo con la norma ISO 4590 (2002).

60 Cuando el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención se usa en un aspecto de diseño tal como los paneles exteriores de la carrocería del automóvil, la aspereza del material compuesto reforzado con fibra es de 3 µm o menos, y preferentemente 2 µm o menos. La aspereza se mide de acuerdo con la norma JIS B 0601 (1994), y si la aspereza se expresa mediante Rmax, esto concuerda con la calidad aparente del material compuesto reforzado con fibra.

65 Dado que el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención es ligero y tiene

excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia y módulo de elasticidad, se usa preferentemente para elementos estructurales de aviones, satélites espaciales, máquinas industriales, vehículos ferroviarios, embarcaciones marítimas, automóviles, o paneles exteriores de carrocería.

- 5 Además, dado que el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención también tiene un excelente tono de color y calidad superficial, se usa de forma particular preferentemente para la aplicación a los paneles exteriores de la carrocería del automóvil.

Ejemplos

- 10 En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describirá más específicamente por medio de ejemplos.

<Materia prima de la resina>

- 15 Se usaron las siguientes materias primas de resina.

1 Resina epoxi

(1) Resina epoxi que no contiene ni átomo de nitrógeno ni grupo insaturado polimerizable

- 20
- "JER (marca comercial registrada)" 828 (producido por Japan Epoxy Resins Co., Ltd., resina epoxi de bisfenol A, peso equivalente epoxi 189)
 - "JER (marca comercial registrada)" 807 (producido por Japan Epoxy Resins Co., Ltd., resina epoxi de bisfenol F, peso equivalente epoxi 168)
- 25
- "CELLOXIDE (marca comercial registrada)" 2021P (producido por DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd., resina epoxi de anillo de oxirano, peso equivalente epoxi 137)

(2) Resina epoxi que contiene un átomo de nitrógeno

- 30
- TETRAD-X (producido por MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC., N,N, N',N'-tetraglicidil-m-xililendiamina, peso equivalente epoxi 100)

(3) Resina epoxi que contiene un grupo insaturado polimerizable

- 35
- SY MONOMER G (producido por Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd., glicidil metacrilato, peso equivalente epoxi 144)
 - R-7038 (producido por Nippon Kayaku Co., Ltd., acrilato de éter diglicídico de 1,6-hexanodiol, peso equivalente epoxi 237)

40 2 Agente de curado anhídrido de ácido

- 45
- "RIKACID (marca comercial registrada)" MT-500 (producido por New Japan Chemical Co., Ltd., anhídrido metiltetrahidroftálico)
 - "RIKACID (marca comercial registrada)" MH-700 (producido por New Japan Chemical Co., Ltd., anhídrido metilhexahidroftálico)
 - "RIKACID (marca comercial registrada)" MTA-15 (producido por New Japan Chemical Co., Ltd., monoacetato de glicerolbis(anhidrotrimelitato))

50 3 Compuesto de fósforo orgánico (acelerador de curado)

- 55
- Tris (2,6-dimetoxifenil)fosfina (producida por HOKKO CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.)
 - 1,3-bis (difenilfosfino)propano (producido por HOKKO CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.)
 - Trifenilfosfina trifenilborano (producido por HOKKO CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.)
 - Tetrafenilborato de tetrafenilfosfino (producido por HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
 - Trifenilfosfina (producida por HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
 - Tris(p-metilfenil)fosfina (producida por HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

60 4 Otras sustancias mezcladas ((acelerador de curado, y similares)

- 65
- "CUREZOL (marca comercial registrada)" 2E4MZ (producido por SHIKOKU CHEMICALS Corp., 2-etil-4-metilimidazol)
 - U-CAT SA1 (producido por SAN-APRO Ltd., sal de diazabicycloundeceno-fenol)
 - Iniciador de polimerización ("PERHEXA (marca comercial registrada)" 3M, producido por Nippon Oil & Fats Co., Ltd.)
 - Retardador de polimerización ("Metoquinona (marca comercial registrada)" MQ, producida por Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.)

<Preparación de la composición de resina epoxi>

Las resinas epoxi se mezclaron en una relación de mezcla que se muestra en las Tablas 1 y 2 usando materias primas de las Tablas 1 y 2 para formar una solución a. Se mezclaron agentes de curado anhídrido de ácido, compuestos de fósforo orgánico y otras sustancias mezcladas en una relación de mezcla que se muestra en las Tablas 1 y 2 usando materias primas de las Tablas 1 y 2 para formar una solución b.

Estas soluciones a y b se mezclaron en una relación de mezcla que se muestra en las Tablas 1 y 2 para preparar composiciones de resina epoxi.

<Cantidad contenida del elemento>

Cada cantidad contenida del elemento se determinó a partir de sustancias mezcladas en la composición de resina epoxi y una relación de mezcla de las sustancias mezcladas. Específicamente, cuando una cantidad contenida de un átomo de fósforo en la composición de resina epoxi se indicó por R_p (% en peso), una cantidad contenida de un átomo de nitrógeno se indicó por R_N (% en peso), y una cantidad de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable se indicó por R_U (% en peso), las mismas se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones.

$$R_p = W_C \times (31 / MW_C) / W_S \times 100$$

$$R_N = ((W_{A2} \times 14 / MW_{N1}) + (W_D \times 14 / MW_{N2})) / W_S \times 100$$

$$R_U = (W_{A3} + W_E) / W_S \times 100$$

W_{A1} : Partes totales en peso de una resina epoxi [A1] que no contiene ni un átomo de nitrógeno ni un grupo insaturado polimerizable en la composición de resina epoxi

W_{A2} : Partes totales en peso de una resina epoxi [A2] que contiene un átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi

W_{A3} : Partes totales en peso de una resina epoxi [A3] que contiene un grupo insaturado polimerizable en la composición de resina epoxi

W_A : ($W_{A1} + W_{A2} + W_{A3}$)

W_B : Partes totales en peso de un compuesto de anhídrido de ácido [B] en la composición de resina epoxi

W_C : Partes totales en peso de un compuesto de fósforo orgánico [C] en la composición de resina epoxi

W_D : Partes totales en peso de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno, distinto de la resina epoxi [A2], que contiene un átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi

W_E : Partes totales en peso de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable, distinto de la resina epoxi [A3], que contiene un grupo insaturado polimerizable en la composición de resina epoxi

W_F : Partes totales en peso de otras sustancias mezcladas en la composición de resina epoxi

W_S : ($W_A + W_B + W_C + W_D + W_E + W_F$)

MW_C : Peso molecular de un compuesto de fósforo orgánico [C]

MW_{N1} : Peso molecular de una resina epoxi [A2] que contiene un átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi

MW_{N2} : Peso molecular de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno, distinto de una resina epoxi, que contiene un átomo de nitrógeno en la composición de resina epoxi

Peso atómico del fósforo: 31

Peso atómico del nitrógeno: 14

<Medición de la viscosidad de la composición de resina>

La viscosidad de la composición de resina epoxi justo después de preparar la composición de resina epoxi se midió de acuerdo con un método de medición para usar un viscosímetro del tipo de placa cónica en ISO 2884-1 (1994). Como aparato de medición, se usó TVE-30H fabricado por TOKI SANGYO Co. Ltd. En este caso, el rotor usado fue de 1° 34' × R24 y una cantidad de cada muestra fue de 1 cm³.

<Medición dieléctrica>

En el presente ejemplo, la medición dieléctrica se llevó a cabo con el fin de controlar el curado de una resina.

Como dispositivo de medición dieléctrica, se usó un monitor de curado MDE-10 fabricado por Holometrix-Micromet. La junta tórica fabricada por Viton, que tiene un diámetro interno de 32 mm y un espesor de 3,3 mm, se colocó en la superficie inferior de la mini prensa MP2000 programable, en la que se internó un sensor TMS de 1 pulgada, la temperatura de la prensa se ajustó a 100 °C, la composición de resina epoxi se vertió en el interior de la junta tórica, y la prensa se cerró para controlar el cambio de tiempo de la viscosidad iónica de la composición de resina. La medición dieléctrica se llevó a cabo a las frecuencias de 1, 10, 100, 1.000 y 10.000 Hz.

A continuación, se determinó un índice de curado a partir de la ecuación (4) y se determinó una relación t_{90}/t_{10} del

tiempo t_{90} requerido para que un índice de curado alcance el 90 % al tiempo t_{10} requerido para que un índice de curado alcance el 10 %.

$$\text{Índice de curado} = \{\log(at) - \log(amax)\} / \{\log(amax) - \log(amin)\} \times 100 \quad (4)$$

5

Índice de curado: (unidad: %)

at: viscosidad iónica a un tiempo t (unidad: $\Omega \cdot \text{cm}$)

amin: valor mínimo de viscosidad iónica (unidad: $\Omega \cdot \text{cm}$)

amax: valor máximo de viscosidad iónica (unidad: $\Omega \cdot \text{cm}$)

10

<Preparación de la placa curada con resina>

Se instalaron espaciadores de acero inoxidable que tenían un tamaño de 150 mm x 150 mm (cuadrado) x 2 mm (de espesor) en la placa inferior de una prensa, una temperatura de la prensa se ajustó a 100 °C, la composición de resina epoxi se vertió en el interior del espaciador, y la prensa fue cerrada. La prensa se abrió después de 20 minutos para obtener una placa de resina curada.

15

<Medición de la temperatura de transición vítrea T_g del producto curado con resina>

20 Se rasuró una pieza de prueba de 20 mg de la placa curada con resina, y se midió la T_g de la misma a una velocidad de aumento de temperatura de 40 °C/min con DSC (Pyris 1 fabricado por PerkinElmer Japan Co., Ltd.).

<Medición del tono de color>

25 Se usó una pieza de prueba que tenía un tamaño de 30 mm x 30 mm (cuadrado) x 2 mm (de espesor) cortada de la placa curada con resina, y el tono de color de la placa curada con resina se expresó en un sistema colorimétrico $L^* a^* b^*$ (un sistema colorimétrico $L^* a^* b^*$ se usa para expresar un color de una sustancia, la claridad se expresa mediante L^* , y la cromaticidad se expresa mediante a^* y b^* . En este caso, a^* indica una dirección de color rojo, $-a^*$ indica una dirección de color verde, b^* indica una dirección de color amarillo, y $-b^*$ indica una dirección de color azul) con un espectrofotómetro de fuente de luz múltiple (MSC-P fabricado por SUGA TEST INSTRUMENTS Co., Ltd.). La transmitancia espectral se midió en las condiciones de modo de luz transmitida, fuente de luz C, campo visual de 2°, ángulo de incidencia de 8° y sin incluir luz de reflexión especular a un intervalo de longitud de onda de 380 a 780 nm.

30

35 <Preparación 1 del material compuesto reforzado con fibra>

Como material compuesto reforzado con fibra para pruebas mecánicas, se usó un material preparado mediante el siguiente método de moldeo MTR.

40 Nueve hojas de tejidos de fibra de carbono CO6343 (fibra de carbono: T300-3K, textura: tejido liso, masa por unidad de área: 198 g/cm² producidas por Toray Industries, Inc.) se laminaron como fibra de refuerzo y se colocaron en un molde con una cavidad en forma de placa de 350 mm x 700 mm x 2 mm, y las hojas laminadas se sometieron a un molde con abrazaderas por un dispositivo de prensa. A continuación, la presión del interior del molde se mantuvo a 100 °C (temperatura de moldeo) se redujo a una presión atmosférica (0,1 MPa) con una bomba de vacío, y la solución a y la solución b de las composiciones de resina epoxi, que se habían calentado previamente a 50 °C, se mezclaron y la mezcla resultante se inyectó en el molde a una presión de 0,2 MPa con una máquina de inyección de resina. El molde se abrió después de 20 minutos (tiempo de curado) seguido de la inyección inicial de la composición de resina epoxi, y el molde se retiró para obtener un material compuesto reforzado con fibra.

45

50 <Medición de la fracción de volumen de fibra (V_f) del material compuesto reforzado con fibra>

El V_f (%) del material compuesto reforzado con fibra se determinó a partir de la siguiente ecuación de acuerdo con la norma ASTM D 3171 (1999).

55

$$V_f (\%) = (A_f \times N) / (\rho_f \times h) / 10$$

En este caso, A_f : peso por 1 m² de un sustrato de fibra (g/m²), N: número de sustratos de fibra laminada, ρ_f : densidad de la fibra de refuerzo (g/m³) y h: espesor de una pieza de prueba (mm).

60

<Prueba de tracción del material compuesto reforzado con fibra>

La prueba de tracción se llevó a cabo de acuerdo con la norma ISO 527-1-2-5 (1993). El probador de materiales usado para esta prueba fue Instron 4208 fabricado por Instron Japan Co. Ltd. La prueba se llevó a cabo en las condiciones de espacio de 150 mm, longitud de agarre de 50 mm y velocidad de tracción de 2 mm/min con una galga extensiométrica KFG-20 -120-C1-11 fabricada por KYOWA ELECTRONIC INSTRUMENTS Co., Ltd. unida a la

65

pieza de prueba. Las mediciones reales de resistencia a la tracción y módulo de tracción se convirtieron a Vf (fracción de volumen de fibra) = 60 % mediante el uso de la ecuación de (mediciones reales de resistencia a la tracción, módulo de tracción a tracción/medición real de Vf × 60) y los valores resultantes se compararon entre sí.

5 <Medición de la temperatura de transición vítrea Tg del material compuesto reforzado con fibra>

Se rasuró una pieza de prueba de 20 mg del material compuesto reforzado con fibra obtenido anteriormente, y se midió la Tg de la misma a una velocidad de aumento de temperatura de 40 °C/min con DSC (Pyris 1 fabricado por PerkinElmer Japan Co., Ltd.).

10 <Preparación 2 del material compuesto reforzado con fibra>

Como material compuesto reforzado con fibra para pruebas de moldeo de elementos grandes, se usó un material preparado mediante el siguiente método de moldeo MTR.

15 Nueve hojas de tejidos de fibra de carbono BT70-30 (fibra de carbono: T700-12K, textura: tejido liso, masa por unidad de área: 300 g/cm² producidas por Toray Industries, Inc.) se laminaron como fibra de refuerzo y se colocaron en un molde con una cavidad en forma de placa de 1500 mm x 1200 mm x 3 mm, y las hojas laminadas se sometieron a un molde con abrazaderas por un dispositivo de prensa. A continuación, la presión del interior del
 20 molde se mantuvo a 100 °C (temperatura de moldeo) se redujo a una presión atmosférica (0,1 MPa) con una bomba de vacío, y la solución a y la solución b de las composiciones de resina epoxi, que se habían calentado previamente a 50 °C, se mezclaron y la mezcla resultante se inyectó en el molde a una presión de 0,2 MPa con una máquina de inyección de resina. El molde se abrió después de 20 minutos (tiempo de curado) seguido de la inyección inicial de la composición de resina epoxi, y el molde se retiró para obtener un material compuesto reforzado con fibra. Se
 25 observó visualmente la coloración, una propiedad de empaquetamiento y varias picaduras, y la aspereza se midió mediante un método descrito a continuación.

<Aspereza del material compuesto reforzado con fibra>

30 La aspereza del material compuesto reforzado con fibra se midió de acuerdo con la norma JIS B 0601 (1994), y la aspereza se expresó mediante Rmax. Se usó Surfcoorder SE3400 fabricado por Kosaka Laboratory Ltd. como dispositivo de medición.

(Ejemplos 1 a 11)

35 Como se muestra en la Tabla 1, se puede ver que dado que en la composición de resina epoxi de la presente invención, un tiempo, en el que es posible la fluidización, indicado por t₁₀ es largo, y un tiempo, en el que es posible la retirada del molde, indicado por t₉₀ es corto en una temperatura de moldeo (100 °C), un valor def t₉₀/t₁₀ llega a ser 3 o menos, y por lo tanto la composición de resina epoxi de la presente invención muestra una alta propiedad de
 40 empaquetamiento en los sustratos de fibra y puede reducir el tiempo de moldeo de manera efectiva al moldear el material compuesto reforzado con fibra. Además, también se puede ver que la composición de resina epoxi de la presente invención tiene un excelente tono de color del artículo curado moldeado y es adecuada para piezas de automóviles y artículos deportivos, en los que se usa la fibra de refuerzo en el aspecto de diseño. Además, el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención que usa esta composición de resina epoxi tenía
 45 excelentes propiedades mecánicas y resistencia al calor bien controlada (temperatura de transición vítrea), y también mostraba una propiedad de buen empaquetamiento, picaduras menos defectuosas y buen aspecto (asperezas, tono de color) incluso en el artículo moldeado grande.

Tabla 1

			Ejemplo											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Solución a	Resina epoxi que no contiene ni átomo de nitrógeno ni grupo insaturado polimerizable	"JER (marca comercial registrada)" 828 (resina epoxi de bisfenol A, peso equivalente epoxi 189)	100		100				50	100		100		100
		"JER (marca comercial registrada)" 807 (resina epoxi de bisfenol F, peso equivalente epoxi 168)		100			50	50		100		100		
		"CELLOXIDE (marca comercial registrada)" 2021P (resina epoxi alicíclica, peso equivalente epoxi 137)				100	50							
Solución b	Agente de curado anhídrido	"RIKACID (marca comercial registrada)" MT-500 (anhídrido	90				110		90	100		50		

de ácido	metiltetrahidroftálico)												
	"RIKACID (marca comercial registrada)" MH-700 (anhídrido metilhexahidroftálico)		100	90	120			95			90	90	
	"RIKACID (marca comercial registrada)" MTA-15 monoacetato de glicerolbis(anhidrotrimelitato)										50		
	Compuesto de fósforo orgánico (acelerador de curado)	Tris(2,6-dimetoxifenil)fosfina	8	10								10	
		1,3-bis(difenilfosfino)propano			5	10	20						
		Trifenilfosfina trifenilborano						15					
		Tetrafenilborato de tetrafenilfosfino							20				
		Trifenilfosfina								10			
		Tris(p-metilfenil)fosfina									10		6
	Otras sustancias mezcladas ((acelerador de curado, y similares)	"CUREZOL (marca comercial registrada)" 2E4MZ (2-etil-4-metilimidazol)											
		U-CAT SA1 (sal de diazabicycloundeceno-fenólica)											4
		Iniciador de polimerización ("PERHEXA (marca comercial registrada)" 3M)											
		Retardador de polimerización ("Metoquinona (marca comercial registrada)" MQ)											
Cantidad contenida del elemento	Átomo de fósforo [% en peso]	0,28	0,33	0,39	0,65	1,31	0,44	0,45	0,56	0,51	0,33	0,31	
	Átomo de nitrógeno [% en peso]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,23	
Características del moldeo	Viscosidad a 25 °C [Pa*s]	0,5	0,36	0,55	0,14	0,18	0,46	0,52	0,32	0,55	0,96	0,96	
	t ₁₀ (minuto): 100 °C	5	4,3	4,8	4,7	3,4	4,1	4,4	4,1	4,2	4,5	3,8	
	t ₉₀ (minuto): 100 °C	11,5	8,2	8,4	7,9	6,5	7,7	7,9	8,6	7,8	9,3	10,5	
	t ₉₀ /t ₁₀ : 100 °C	2,3	1,9	1,8	1,7	1,9	1,9	1,8	2,1	1,9	2,1	2,8	
Propiedades del producto curado con resina	Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	135	122	134	138	128	134	132	115	134	139	135	
	Claridad*	82	82	84	89	87	83	84	83	83	83	83	
	Cromaticidad a*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Cromaticidad b*	0,31	0,23	0,24	0,14	0,18	0,25	0,31	0,29	0,31	0,27	0,25	
Propiedades del material compuesto	Resistencia a la tracción [MPa](Vf=60 % equivalente)	710	720	730	710	680	720	720	710	730	710	720	
	Módulo de tracción [GPa](Vf=60 % equivalente)	70	69	89	70	69	69	69	70	69	70	69	
	Temperatura de transmisión vítrea Tg [°C]	133	120	132	136	125	131	129	113	132	137	133	
	Fración de volumen de fibra [%]	54	55	54	57	57	54	55	54	55	56	56	
	Aspereza del artículo moldeado grande [µm]	1,2	0,9	1,2	1,5	1,1	1,2	1	1	1,3	1,6	1,9	
	Tono del color superficial del artículo moldeado grande	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Propiedad de empaquetamiento del artículo moldeado grande	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Picadura del artículo moldeado grande	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
Tono del color superficial: A hay escasa coloración, B hay algo de coloración, C hay coloración													
Propiedad de empaquetamiento: A buena, B hay algo de porción no impregnada, C impregnación defectuosa													
Número de picaduras superficiales: A<10. B 10 a 100. C>100													

(Ejemplos 12 a 15)

5 En la Tabla 2 se muestran ejemplos en los que el material compuesto reforzado con fibra se ha moldeado a una temperatura distinta de 100 °C durante un tiempo distinto de 20 minutos de tiempo de curado. La temperatura de moldeo y el tiempo de curado son los que se muestran en la Tabla 2 y las características de moldeo, las

5 características de un producto curado con resina y las características de un material compuesto, también son valores medidos u observados en las condiciones de moldeo que se muestran en la Tabla 2. Como se muestra en la Tabla 2, se puede ver que en la composición de resina epoxi de la presente invención, dado que un tiempo, en el que la fluidización es posible, es largo, y un tiempo, en el que la retirada del molde es posible, es corto incluso a una temperatura distinta de 100 °C, la composición de resina epoxi es extremadamente efectiva para mejorar una propiedad de empaquetamiento en un sustrato de fibra y para acortar un tiempo de moldeo en el moldeo del material compuesto reforzado con fibra.

Tabla 2

			Ejemplo			
			12	13	14	15
Solución a	Resina epoxi que no contiene ni átomo de nitrógeno ni grupo insaturado polimerizable	"JER (marca comercial registrada)" 828 (resina epoxi de bisfenol A, peso equivalente epoxi 189)	50	50	100	100
		"JER (marca comercial registrada)" 807 (resina epoxi de bisfenol F, peso equivalente epoxi 168)	50	50		
		"CELLOXIDE (marca comercial registrada)" 2021P (resina epoxi alicídica, peso equivalente epoxi 137)				
Solución b	Agente de curado anhídrido de ácido	"RIKACID (marca comercial registrada)" MT-500 (anhídrido metiltetrahidroftálico)			90	90
		"RIKACID (marca comercial registrada)" MH-700 (anhídrido metilhexahidroftálico)	95	95		
		"RIKACID (marca comercial registrada)" MTA-15 monoacetato de glicerolbis(anhidrotrimelitato)				
	Compuesto de fósforo orgánico (acelerador de curado)	Tris(2,6-dimetoxifenil)fosfina				
		1,3-bis(difenilfosfino)propano				
		Trifenilfosfina trifeniilborano	20	14		
		Tetrafenilborato de tetrafenilfosfino			25	18
	Trifenilfosfina					
	Tris(p-metilfenil)fosfina					
Cantidad contenida del elemento		Átomo de fósforo [% en peso]	0,57	0,41	0,55	0,41
		Átomo de nitrógeno [% en peso]	0	0	0	0
Características del moldeo		Temperatura de moldeo [°C]	90	120	90	120
		Tiempo de curado [min]	30	10	30	10
		Viscosidad a 25 °C [Pa·s]	0,5	0,5	0,52	0,52
		t ₁₀ (minuto): 100 °C	10	1,2	9,6	1,3
		t ₉₀ (minuto): 100 °C	21	3,6	15,6	3,7
		t ₉₀ /t ₁₀ : 100 °C	2,1	3	1,6	2,8
Propiedades del producto curado con resina		Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	121	145	122	144
		Claridad L*	86	80	84	80
		Cromaticidad a*	-0,31	-0,23	-0,24	-0,14
		Cromaticidad b*	3,2	2,8	3,1	1,5
Propiedades del material compuesto		Resistencia a la tracción [MPa](Vf=60 % equivalente)	710	720	730	710
		Módulo de tracción [GPa](Vf=60 % equivalente)	70	69	69	70
		Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	121	143	120	142
		Fracción de volumen de fibra [%]	54	55	54	57
		Aspereza del artículo moldeado grande [µm]	0,9	1,5	1	1,5
		Tono del color superficial del artículo moldeado grande	A	A	A	A
		Propiedad de empaquetamiento del artículo moldeado grande	A	A	A	A
		Picadura del artículo moldeado grande	A	A	A	A

Tono del color superficial: A hay escasa coloración, B hay algo de coloración, C hay coloración

Propiedad de empaquetamiento: A buena, B hay algo de porción no impregnada, C impregnación defectuosa

Número de picaduras superficiales: A<10, B 10 a 100, C>100

(Ejemplos comparativos 1 a 6)

5 Por otro lado, como se muestra en la Tabla 2, las composiciones de resina epoxi fuera del alcance de la presente invención o los materiales compuestos reforzados con fibras que usan estas composiciones de resina epoxi no pueden lograr resultados satisfactorios.

10 En primer lugar, en el Ejemplo comparativo 1 en el que una cantidad del compuesto de fósforo orgánico mixto es menor que el intervalo de las cantidades de la presente invención, la velocidad de curado es extremadamente lenta, y este caso no es adecuado para la producción del compuesto reforzado con fibra en absoluto. Además, el artículo moldeado resultante tenía muchas picaduras y asperezas bastante grandes, y este artículo era inadecuado.

15 A continuación, en los Ejemplos comparativos 2 y 3 en los que se usó el acelerador de curado que contenía un átomo de nitrógeno y la cantidad contenida del átomo de nitrógeno está fuera del alcance de la presente invención, o el Ejemplo comparativo 4 en el que la cantidad contenida del átomo de nitrógeno está fuera del alcance de la presente invención ya que se mezcla una gran cantidad de resina aminoglicidil epoxi, ya que un tiempo, en el que es posible la fluidización, indicado por t_{10} es corto, y un tiempo, en el que se vuelve posible la retirada del molde, indicado por t_{90} es largo, un valor de t_{90}/t_{10} es mayor que 3, y este caso no es adecuado particularmente para la producción del material compuesto reforzado con fibra que tiene un gran tamaño en absoluto. Además, la coloración de un producto curado con resina era intensa, y el artículo moldeado resultante tenía muchas picaduras y asperezas bastante grandes, y este artículo era inadecuado.

25 Además, en los Ejemplos comparativos 5 y 6 en los que la resina epoxi que tiene un grupo insaturado polimerizable se mezcla, ya que un tiempo, en el que es posible la fluidización, indicado por t_{10} es corto, y un tiempo, en el que es posible la retirada del molde, indicado por t_{90} es largo, un valor de t_{90}/t_{10} es mayor que 3, y este caso no es adecuado particularmente para la producción del material compuesto reforzado con fibra que tiene un gran tamaño en absoluto. Además, el artículo moldeado resultante tiene muchas picaduras y una propiedad de empaquetamiento insuficiente, y además, el artículo moldeado tenía asperezas extremadamente grandes, y este artículo era inadecuado.

30

Tabla 3

			Ejemplo comparativo					
			1	2	3	4	5	6
Solución a	Resina epoxi que no contiene ni átomo de nitrógeno ni grupo insaturado polimerizable	"jER (marca comercial registrada)" 828 (resina epoxi de bisfenol A, peso equivalente epoxi 189)	100		100	50		
		"jER (marca comercial registrada)" 807 (resina epoxi de bisfenol F, peso equivalente epoxi 168)		100			50	
		"CELLOXIDE (marca comercial registrada)" 2021P (resina epoxi alicíclica, peso equivalente epoxi 137)						70
	Resina epoxi que contiene un átomo de nitrógeno	TETRAD-X (N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xililendiamina, peso equivalente epoxi 100)				50		
	Resina epoxi que contiene un grupo insaturado polimerizable	SY MONOMER G (glicidilmetacrilato, peso equivalente epoxi 144)					50	
R-7038 (acrilato de 1,6-hexanodiol diglicidil éter, peso equivalente epoxi 237)							30	
Solución b	Agente de curado anhídrido de ácido	"RIKACID (marca comercial registrada)" MT-500 (anhídrido metiltetrahidroftálico)	90				104	
		"RIKACID (marca comercial registrada)" MH-700 (anhídrido metilhexahidroftálico)		100	90			
		"RIKACID (marca comercial registrada)" MTA-15 monoacetato de glicerolbis(anhidrotrimelitato)				140		100
	Compuesto de fósforo orgánico (acelerador de curado)	Tris(2,6-dimetoxifenil)fosfina	2					
		1,3-bis(difenilfosfino)propano						
		Trifenilfosfina trifenilborano						
		Tetrafenilborato de tetrafenilfosfina						
Trifenilfosfina					10	10	10	
Tris(p-metilfenil)fosfina								
Otras sustancias	"CUREZOL (marca comercial registrada)"		10					

mezcladas ((acelerador de curado, etc)	2E4MZ (2-etil-4-metilimidazol)							
	U-CAT SA1 (sal de diazabicicoundeceno-fenólica)			10				
	Iniciador de polimerización ("PERHEXA (marca comercial registrada)" 3M)					1	1	
	Retardador de polimerización ("Metoquinona (marca comercial registrada)" MQ)					0,2	0,5	
Cantidad contenida del elemento	Átomo de fósforo [% en peso]	0,07	0	0	0,47	0,55	0,56	
	Átomo de nitrógeno [% en peso]	0	1,09	0,57	1,55	0	0	
Características del moldeo	Viscosidad a 25 °C [Pa·s]	0,5	0,35	0,56	2,1	0,05	0,56	
	t ₁₀ (minuto): 100 °C	21	1,8	2,4	1,9	1,7	1,8	
	t ₉₀ (minuto): 100 °C	75	11,4	16,3	10,1	10,4	11,1	
	t ₉₀ /t ₁₀ : 100 °C	3,6	6,3	6,8	5,3	6,1	6,2	
Propiedades del producto curado con resina	Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	129 ^{Nota 1)}	139	136	168	170	182	
	Claridad L*	82 ^{Nota 1)}	81	82	75	81	80	
	Cromaticidad a*	-0,3 ^{Nota 1)}	-	0,31	0,16	2,4	-	0,27
	Cromaticidad b*	4,2 ^{Nota 1)}	5,2	5,4	7,5	2,9	2,2	
Propiedades del material compuesto	Resistencia a la tracción [MPa](Vf=60 % equivalente)	660 ^{Nota 2)}	650	670	640	620	630	
	Módulo de tracción [GPa](Vf=60 % equivalente)	69 ^{Nota 2)}	69	70	69	68	68	
	Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	125 ^{Nota 2)}	137	133	166	167	179	
	Fracción de volumen de fibra [%]	55	55	55	53	56	55	
	Aspereza del artículo moldeado grande [µm]	2,4 ^{Nota 2)}	3,5	3,1	4,9	7,8	8,5	
	Tono del color superficial del artículo moldeado grande	B ^{Nota 2)}	B	B	C	B	A	
	Propiedad de empaquetamiento del artículo moldeado grande	A ^{Nota 2)}	C	B	C	C	C	
	Picadura del artículo moldeado grande	C ^{Nota 2)}	C	C	C	C	C	
Tono del color superficial: A hay escasa coloración, B hay algo de coloración, C hay coloración Propiedad de empaquetamiento: A buena, B hay algo de porción no impregnada, C impregnación defectuosa Número de picaduras superficiales: A<10, B 10 a 100, C>100 Nota 1) Dado que no se podría obtener un artículo curado debido al curado defectuoso en el curado a 100 °C durante 20 minutos, se obtuvo un artículo curado curando a 100 °C durante 120 minutos. Nota 2) Dado que no se podría retirar un molde debido al curado defectuoso en el curado a 100 °C durante 20 minutos, se obtuvo un material compuesto reforzado con fibra curando a 100 °C durante 120 minutos.								

Aplicabilidad industrial

5 La composición de resina epoxi de la presente invención es adecuada para moldear materiales compuestos reforzados con fibra, y se pueden preparar de manera eficiente materiales compuestos reforzados con fibra que tienen una alta fracción de volumen de fibra (Vf) y excelentes propiedades mecánicas y que tienen excelente aspecto y calidad superficial en un corto tiempo por el método de moldeo MTR. Además, la composición de resina epoxi de la presente invención es excelente para moldear materiales compuestos reforzados con fibra que tienen un gran tamaño, y cuando los métodos de producción de la presente invención se combinan, dado que es posible producir un elemento más grande en un tiempo corto, se puede aplicar a elementos de muchas aplicaciones como aviones, satélites espaciales, máquinas industriales, vehículos ferroviarios, embarcaciones marítimas y automóviles, y, es particularmente adecuada para la aplicación a los elementos de automóviles cuya cantidad de producción es grande.

15

REIVINDICACIONES

1. Un uso de una composición de resina epoxi para producir un material compuesto reforzado con fibra, comprendiendo la composición una resina epoxi [A], un agente de curado anhídrido de ácido [B] y un compuesto de fósforo orgánico [C] en el que uno o más grupos aromáticos están directamente unidos a un átomo de fósforo, en donde dicho compuesto de fósforo orgánico [C] está contenido en una cantidad del 0,2 al 2 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de fósforo con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi, una cantidad de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno contenido en dicha composición de resina epoxi es del 0 al 0,5 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de nitrógeno con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi, y una cantidad de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable contenido en dicha composición de resina epoxi es del 0 al 5 % en peso con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi.

2. Uso de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en el que su viscosidad medida usando un viscosímetro de placa cónica en la norma ISO 2884-1 (1999) a 25 °C es de 0,1 a 2 Pa•s.

3. Uso de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cuando los tiempos requeridos para un índice de curado obtenido por medición dieléctrica a una temperatura mantenida constante para alcanzar el 10 % y el 90 % se indican por t_{10} y t_{90} , t_{10} y t_{90} (unidad: minutos) tienen una temperatura específica T que satisface las siguientes tres expresiones relacionales:

$$1 \leq t_{10} \leq 10$$

$$3 \leq t_{90} \leq 30$$

y

$$1 < t_{90}/t_{10} \leq 3.$$

4. Uso de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha temperatura específica T está en un intervalo de 90 a 130 °C.

5. Uso de la composición de resina epoxi para un material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una temperatura de transición vítrea T_g de un producto curado con resina que se prepara curando dicha composición de resina epoxi a 100 °C durante 20 minutos es de 90 a 150 °C.

6. Un método de producción de un material compuesto reforzado con fibra en el que una composición de resina epoxi que comprende una resina epoxi [A], un agente de curado anhídrido de ácido [B] y un compuesto de fósforo orgánico [C] en el que uno o más grupos aromáticos están directamente unidos a un átomo de fósforo, en el que dicho compuesto de fósforo orgánico [C] está contenido en una cantidad del 0,2 al 2 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de fósforo con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi, una cantidad de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno contenido en dicha composición de resina epoxi es del 0 al 0,5 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de nitrógeno con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi, y una cantidad de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable contenido en dicha composición de resina epoxi es del 0 al 5 % en peso con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi, y cuando los tiempos requeridos para un índice de curado obtenido por medición dieléctrica a una temperatura mantenida constante para alcanzar el 10 % y el 90 % se indican por t_{10} y t_{90} , t_{10} y t_{90} (unidad: minutos) tienen una temperatura específica T que satisface las siguientes tres expresiones relacionales:

$$1 \leq t_{10} \leq 10$$

$$3 \leq t_{90} \leq 30$$

55 y

$$1 < t_{90}/t_{10} \leq 3,$$

se inyecta en un sustrato de fibra de refuerzo dispuesto en una herramienta de moldeo calentada a una temperatura específica T, se impregna con el sustrato de fibra de refuerzo y se cura en la herramienta de moldeo.

7. Un método de producción de un material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 6, dicha temperatura específica está en el intervalo de 90 a 130 °C y en el que la composición de resina epoxi, calentada de 40 a 70 °C, se inyecta en un sustrato de fibra de refuerzo dispuesto en una herramienta de moldeo calentada a de 90 a 130 °C, se impregna con el sustrato de fibra de refuerzo y se cura en la herramienta de moldeo.

8. El método de producción de un material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en el que una composición de resina epoxi se inyecta a través de una pluralidad de puntos proporcionados en la herramienta de moldeo para inyectar la composición de resina epoxi en un sustrato de fibra de refuerzo dispuesto en la herramienta de moldeo.

5
9. Un material compuesto reforzado con fibra que comprende un producto curado con resina formado curando una composición de resina epoxi y fibras de refuerzo, comprendiendo la composición de resina epoxi una resina epoxi [A], un agente de curado anhídrido de ácido [B] y un compuesto de fósforo orgánico [C] en el que uno o más grupos aromáticos están directamente unidos a un átomo de fósforo, en el que dicho compuesto de fósforo orgánico [C] está
10 contenido en una cantidad del 0,2 al 2 % en peso en términos de una cantidad contenida de un átomo de fósforo con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi, una cantidad de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno contenido en dicha composición de resina epoxi es del 0 al 0,5 % en peso en términos de una cantidad
15 contenida de un átomo de nitrógeno con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi, y una cantidad de un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable contenido en dicha composición de resina epoxi es del 0 al 5 % en peso con respecto a la suma de dicha composición de resina epoxi.

20 10. El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la composición de resina epoxi tiene una viscosidad, medida usando un viscosímetro de placa cónica en la norma ISO 2884-1 (1999) a 25 °C, de 0,1 a 2 Pa·s.

25 11. El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la composición de resina epoxi, cuando los tiempos requeridos para un índice de curado obtenido por medición dieléctrica a una temperatura mantenida constante para alcanzar el 10 % y el 90 % se indican por t_{10} y t_{90} , t_{10} y t_{90} (unidad: minutos) tienen una temperatura específica T que satisface las siguientes tres expresiones relacionales:

$$1 \leq t_{10} \leq 10$$

$$3 \leq t_{90} \leq 30$$

30 y

$$1 < t_{90}/t_{10} \leq 3;$$

35 y opcionalmente dicha temperatura específica T está en un intervalo de 90 a 130 °C.

40 12. El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 9, en el que una temperatura de transición vítrea T_g de la composición de resina epoxi de un producto curado con resina que se prepara curando dicha composición de resina epoxi a 100 °C durante 20 minutos es de 90 a 150 °C.

45 13. Un material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 que comprende un producto curado con resina formado curando una composición de resina epoxi y fibras de refuerzo, en donde una temperatura de transición vítrea T_g es de 90 °C a 150 °C.

14. Un material compuesto reforzado con fibra que tiene una estructura interlaminar en la que el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 se usa como capa exterior.

15. Una pieza de automóvil formada usando el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.