

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 361**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24** (2006.01)  
**B32B 5/28** (2006.01)  
**B32B 27/38** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 5/26** (2006.01)  
**B32B 37/10** (2006.01)  
**B32B 7/06** (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2013 PCT/JP2013/075922**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14050896**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2013 E 13841025 (3)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2902435**

54 Título: **Material preimpregnado y método para producir el mismo**

30 Prioridad:

**26.09.2012 JP 2012212934**  
**26.09.2012 JP 2012212939**  
**26.09.2012 JP 2012212949**  
**12.08.2013 JP 2013167899**  
**12.08.2013 JP 2013167900**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SUZUKI, TAKAYA;**  
**SAKAMOTO, HAJIME;**  
**ISHIWATA, TOYOAKI y**  
**UMEMOTO, YOSHITAKA**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 732 361 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Material preimpregnado y método para producir el mismo

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un material preimpregnado que puede preparar un material compuesto reforzado con fibra que es excelente en cuanto a la resistencia al impacto y la conductividad, y a un método para producir el mismo.

**Antecedentes de la técnica**

10 Un material compuesto reforzado con fibra de carbono (más adelante en el presente documento, abreviado como "CFRP") que se compone de una fibra de carbono y una resina se usa ampliamente para las industrias aeronáutica, de deporte y ocio e industrias en general debido a las características de peso ligero, alta resistencia mecánica y alto módulo de elasticidad, y similares, tal como se conoce por ejemplo a partir de los documentos EP 2 053 078 A1, UK 247 32 26 A, US 2012/ 01 711 477 A1 y EP 2 687 557 A1. El CFRP se produce en muchos casos a través de un material preimpregnado en el que se integra por adelantado una fibra de carbono y una resina.

15 Como resina que constituye un material preimpregnado, se usa una resina termoestable o una resina termoplástica. En particular, un material preimpregnado que usa una resina termoestable se usa ampliamente debido a la pegajosidad, la propiedad de adaptación (*draping*) y la alta flexibilidad de moldeo. Una resina termoestable es generalmente de baja tenacidad; por tanto, en un caso en el que se usa una resina termoestable como resina que constituye un material preimpregnado, existe el problema de que el CFRP preparado usando el material preimpregnado tiene una baja resistencia al impacto. Por tanto, se ha investigado un método para mejorar la resistencia al impacto.

20 En los documentos de patentes 1 a 3, hay una divulgación de un material preimpregnado en el que partículas finas de resina termoplástica se localizan en una superficie del material preimpregnado. Estos materiales preimpregnados tienen una baja pegajosidad inicial debido a que una resina termoplástica en forma de partícula se localiza sobre una superficie del material preimpregnado. Además, avanza una reacción de curado con un agente de curado contenido en una capa superficial, por tanto, la estabilidad en almacenamiento se deteriora, y la pegajosidad y la propiedad de adaptación disminuyen con el transcurso del tiempo. Además, un material compuesto reforzado con fibra (abreviado más adelante en el presente documento como "FRP") preparado usando un material preimpregnado en el que ha avanzado tal reacción de curado tiene muchos defectos, tal como un vacío, y tiene propiedades mecánicas significativamente bajas.

30 En el documento de patente 4, hay una divulgación de un material preimpregnado en el que una resina termoplástica en forma de partícula, en forma de fibra o en forma de hoja se distribuye por las proximidades de la capa superficial sobre un lado o sobre ambos lados del material preimpregnado. En un caso en el que se usa una resina termoplástica en forma de partícula o en forma de fibra, debido a los mismos motivos que los de los documentos de patentes 1 a 3, la pegajosidad del material preimpregnado es baja y las propiedades mecánicas del FRP que van a obtenerse también son escasas. Además, en un caso en el que se usa una resina termoplástica en forma de hoja, se pierden la pegajosidad y propiedad de adaptación del material preimpregnado. Además, un defecto resultante de la resina termoplástica, tal como una baja resistencia a los disolventes, se refleja notablemente en el FRP.

40 Además, en una aplicación en el campo aeronáutico o espacial, para la protección frente al impacto de rayos, disipación electrostática (ESI) e interferencia electromagnética (EMI), se requiere un FRP que muestre conductividad. El impacto de un rayo en un FRP practica un orificio que pasa a través del FRP que se compone de un material laminado de múltiples capas, y puede provocar un fallo catastrófico de las partes constitutivas.

45 Se sabe que un CFRP en el que se usa una fibra de carbono como fibra de refuerzo tiene un cierto grado de conductividad, porque el grafito que constituye la fibra de carbono tiene conductividad. Sin embargo, la conductividad es insuficiente para proteger a un CFRP frente a la influencia destructiva del impacto de un rayo. El motivo es que la descarga eléctrica por el impacto del rayo entra entre las capas de resina de un CFRP, evapora la resina en las capas, provoca la deslaminación general y puede pasar a través del CFRP.

50 Además, una capa de resina de un CFRP sirve como aislante eléctrico, por tanto, la conductividad en la dirección del grosor de un CFRP (es decir, en la dirección perpendicular a la dirección de la fibra) es baja. En particular, como en los documentos de patentes 1 a 4, en un material preimpregnado en el que partículas finas de resina termoplástica se localizan en una capa de resina para mejorar la resistencia al impacto, la conductividad en la dirección del grosor de un CFRP disminuye adicionalmente debido a que las partículas finas de resina termoplástica bloquean el contacto entre las capas de fibra de refuerzo del CFRP que va a obtenerse. Por tanto, es difícil lograr tanto una resistencia al impacto como una conductividad excelentes en un CFRP.

55 Como método para mejorar la conductividad entre capas de fibra de refuerzo, se consideran un método para mezclar partículas de metal en una resina de matriz de un CFRP (por ejemplo, el documento de patentes 5) y un método para mezclar partículas de carbono (por ejemplo, el documento de patentes 6), sin embargo, el CFRP obtenido mediante los métodos no es suficiente en la resistencia al impacto.

**Lista de referencias****Documentos de patentes**

Documento de patentes 1: 1995-41575 JP

Documento de patentes 2: 1995-41576 JP

5 Documento de patentes 3: 1995-41577 JP

Documento de patentes 4: 1996-259713 JP

Documento de patentes 5: 1994-344519 JP

Documento de patentes 6: 1996-34864 JP

**Sumario de la invención****10 Problema técnico**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material preimpregnado para producir un FRP que tenga una alta resistencia al impacto, tenacidad entre capas y conductividad en la dirección del grosor, y un método para producir el mismo.

**Solución al problema**

15 Los presentes inventores prepararon un material preimpregnado usando una composición de resina (I) que contiene al menos una resina termoplástica y una composición de resina (II) que contiene al menos partículas conductoras. Es decir, se prepara un material preimpregnado primario mediante la impregnación de una capa de fibra de refuerzo que se compone de fibras de refuerzo con una composición de resina (I). Además, una composición de resina (II) se apila sobre la superficie del material preimpregnado primario, y se integra. Se encontró que el FRP preparado  
20 usando el material preimpregnado obtenido de tal manera tiene una alta resistencia al impacto y una alta tenacidad entre capas, y una excelente conductividad en la dirección del grosor, y se ha completado la presente invención.

La presente invención que logra el objeto mencionado anteriormente se describe a continuación.

[1] Un material preimpregnado, que incluye

25 un material preimpregnado primario que se compone de una fibra de refuerzo, y una composición de resina (I) con la que se ha impregnado una capa de fibra de refuerzo formada a partir de la fibra de refuerzo; y

una capa superficial que se compone de una composición de resina (II) formada sobre un lado o sobre ambos lados del material preimpregnado primario,

30 en el que el grosor de la capa superficial es de 2 a 30  $\mu\text{m}$ , el grosor del material preimpregnado primario es de 0,01 a 4,0 mm y la composición de resina (I) es una composición de resina epoxídica [B] que tiene la menor viscosidad obtenida a partir de una curva de temperatura-viscosidad medida usando un reómetro a una velocidad creciente de 2°C/min de 10 poises o más, que contiene al menos una resina epoxídica y una resina termoplástica, y

35 la composición de resina (II) es una composición de resina epoxídica [A] que contiene al menos una resina epoxídica y de 0,2 a 20 partes en masa de una partícula conductora basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A], en el que el valor de diámetro de partícula del 50% ( $D_{50}$ ) en la distribución del tamaño de partícula medida de la partícula conductora es menor de 10  $\mu\text{m}$  usando un método de dispersión por difracción láser.

40 En la presente invención, la composición de resina (I) con la que se ha impregnado el material preimpregnado primario contiene una resina termoplástica, y la viscosidad es alta. Por tanto, las partículas conductoras que existen en la capa superficial apenas se mueven hacia la capa de fibra de refuerzo, y se dispersan en la capa superficial del material preimpregnado. El material preimpregnado de la presente invención contiene preferiblemente la siguiente constitución.

45 [2] El material preimpregnado descrito en [1], en el que el contenido de la partícula conductora en la composición de resina epoxídica [A] es de 0,2 a 20 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A].

[3] El material preimpregnado descrito en [1], en el que la partícula conductora contenida en la composición de resina epoxídica [A] es una partícula conductora que tiene un diámetro de partícula promedio de menos de 10  $\mu\text{m}$  mediante un método de difracción láser.

- [4] El material preimpregnado descrito en [1], en el que la razón en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A] con respecto a la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B] es de 1:1 a 1:9.
- 5 [5] El material preimpregnado descrito en [1], en el que la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [B] es una resina termoplástica soluble en resina epoxídica.
- [6] El material preimpregnado descrito en [1], en el que la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [B] es una resina termoplástica soluble en resina epoxídica y una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica.
- 10 [7] El material preimpregnado descrito en [5] o [6], en el que la resina termoplástica soluble en resina epoxídica es al menos una clase seleccionada de polietersulfona, polieterimida, policarbonato y polisulfona.
- [8] El material preimpregnado descrito en [6], en el que la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica es al menos una clase seleccionada de Nylon amorfo, Nylon 6, Nylon 12 y poliimida amorfa.
- [9] El material preimpregnado descrito en [5] o [6], en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica es de 8000 a 40000.
- 15 [10] El material preimpregnado descrito en [1], en el que la composición de resina epoxídica [B] contiene además de 0,2 a 20 partes en masa de partícula conductora basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B].
- [11] El material preimpregnado descrito en [10], en el que la partícula conductora contenida en la composición de resina epoxídica [B] es una partícula conductora que tiene un diámetro de partícula promedio de 10 a 200  $\mu\text{m}$  mediante un método de difracción láser.
- 20 [12] El material preimpregnado descrito en [1], en el que al menos una de la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B] contiene un agente de curado para una resina epoxídica.
- [13] El material preimpregnado descrito en [1], en el que la composición de resina epoxídica [B] es una composición de resina epoxídica que no contiene agente de curado para una resina epoxídica, y
- 25 la composición de resina epoxídica [A] es una composición de resina epoxídica que contiene un agente de curado para una resina epoxídica.
- [14] El material preimpregnado descrito en [1], en el que la partícula conductora es al menos una clase seleccionada de una partícula de carbono, una partícula de metal, una partícula conductora recubierta y una partícula de fibra de carbono.
- 30 [15] El material preimpregnado descrito en [14], en el que la partícula de carbono es al menos una clase seleccionada de un negro de carbono, un nanotubo de carbono, una nanofibra de carbono, un grafito expandido, un grafito en escamas, un polvo de grafito, una partícula de grafito, una hoja de grafeno y una fibra de carbono molido.
- [16] El material preimpregnado descrito en [1], en el que la fibra de refuerzo es una fibra de carbono.
- 35 [17] Un método para producir el material preimpregnado descrito en [1], que incluye
- impregnar una capa de fibra de refuerzo con una composición de resina (I) para obtener un material preimpregnado primario; y luego
- 40 apilar una hoja de una composición de resina (II) sobre un lado o sobre ambos lados del material preimpregnado primario y someter a termocompresión el material preimpregnado primario y la hoja de una composición de resina (II) para integrarlos.

### Efectos ventajosos de la invención

- Según la presente invención, puede obtenerse un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene conductividad y resistencia al impacto excelentes mediante la distribución de partículas conductoras en las proximidades de la superficie de un material preimpregnado. En un material preimpregnado de la presente
- 45 invención, las partículas conductoras contenidas en una composición de resina en una capa superficial permanecen en la capa superficial del material preimpregnado sin hundirse en la capa interna. Como resultado, en el FRP que va a obtenerse, las partículas conductoras sirven como puente conductor entre la capa de fibra de refuerzo y la capa de fibra de refuerzo adyacente, y mantienen la conductividad eléctrica entre las capas de fibra de refuerzo. Según la función, la conductividad en la dirección del grosor del FRP se vuelve alta.
- 50 Por tanto, el material preimpregnado puede aplicarse a varias aplicaciones que requieren mejora de blindaje

electromagnético, protección electrostática, retorno de corriente y conductividad. En particular, el material preimpregnado es adecuado para la producción de piezas aeroespaciales. En otros, en los campos de turbinas eólicas, edificios, barcos, trenes, automóviles y otros, el material preimpregnado puede usarse para resolver problemas de rayos y otros problemas electromagnéticos.

## 5 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo en sección esquemático que ilustra un ejemplo del material preimpregnado de la presente invención.

Las figuras 2(a) a 2(c) son dibujos conceptuales que ilustran un ejemplo de un procedimiento de producción del material preimpregnado de la presente invención.

10 La figura 3 es un dibujo conceptual que ilustra un ejemplo de un procedimiento de producción del material preimpregnado de la presente invención.

La figura 4 es un dibujo parcialmente ampliado que ilustra un ejemplo del material preimpregnado de la presente invención.

15 La figura 5 es un dibujo parcialmente ampliado que ilustra un ejemplo del material compuesto producido mediante la laminación y el moldeo con calor del material preimpregnado de la presente invención.

La figura 6 es una imagen que sustituye el dibujo de la sección transversal del material curado con resina preparado mediante el amasado de una resina epoxídica, un agente de curado y un oligómero reactivo que tiene un grupo terminal de amina.

## Descripción de realizaciones

20 A continuación en el presente documento, se describirá el material preimpregnado de la presente invención.

### 1. Estructura del material preimpregnado

Un material preimpregnado de la presente invención (también denominado más adelante en el presente documento "el presente material preimpregnado") se integra con un material preimpregnado primario (capa interna) que se compone de fibras de refuerzo, y una composición de resina (I) con la que se ha impregnado una capa de fibras de refuerzo formada a partir de las fibras de refuerzo; y

25 una capa superficial que se compone de una composición de resina (II) formada sobre un lado o sobre ambos lados del material preimpregnado primario.

La figura 1 es un dibujo en sección esquemático que ilustra un ejemplo del presente material preimpregnado. En la figura 1, 100 muestra el presente material preimpregnado, y 10 muestra un material preimpregnado primario. Un material preimpregnado primario 10 está constituido por fibras de refuerzo que se componen de fibras de carbono 11, y una composición de resina (I) 13 con la que se ha impregnado la capa de fibras de refuerzo. Sobre la superficie del material preimpregnado primario 10, se forma una capa superficial 15 que se compone de una composición de resina (II) mediante la integración con el material preimpregnado primario 10.

35 En la presente invención, el material preimpregnado primario se compone de las fibras de refuerzo en el centro de la sección transversal del material preimpregnado, y una composición de resina (I) con la que se ha impregnado la capa de fibra de refuerzo. Las figuras 2(a) a 2(c) son dibujos explicativos que ilustran secuencialmente un procedimiento de producción del material preimpregnado de la presente invención (descrito a continuación). El material preimpregnado primario se expresa como un material preimpregnado primario 10 en las figuras 2(b) y 2(c).

### (1) Capa de fibra de refuerzo

40 Los ejemplos de la fibra de refuerzo que constituye una capa de fibra de refuerzo del presente material preimpregnado incluyen una fibra de carbono, una fibra de vidrio, una fibra de aramida, una fibra de carburo de silicio, una fibra de poliéster, una fibra cerámica, una fibra de alúmina, una fibra de boro, una fibra de metal, una fibra de mineral, una fibra de mena y una fibra de escoria. Entre estas fibras de refuerzo, se prefieren una fibra de carbono, una fibra de vidrio y una fibra de aramida, y se prefiere más una fibra de carbono mediante la que se obtiene un FRP que tiene una resistencia mecánica específica favorable y un módulo de elasticidad específico con un peso ligero y una alta resistencia mecánica. Entre las fibras de carbono, se prefiere particularmente una fibra de carbono basada en poliacrilonitrilo (PAN) que tiene una excelente resistencia a la tracción.

45 En la presente invención, aunque se use una fibra de refuerzo que no tiene conductividad como fibra de refuerzo, las partículas conductoras contenidas en la composición de resina se dispersan en la capa de fibra de refuerzo, por tanto, puede prepararse un material compuesto que tiene conductividad. Cuando se usa una fibra de refuerzo que tiene conductividad, la resistividad volumétrica del FRP que va a obtenerse puede disminuirse en gran medida. Por tanto, se usa preferiblemente una fibra de refuerzo que tiene conductividad. En un caso en el que se usa una fibra

de refuerzo que no tiene conductividad, tal como una fibra de vidrio y una fibra de aramida, es preferible conferir conductividad a la fibra de refuerzo mediante un método en el que la superficie de la fibra de refuerzo se trata con chapado de metal, y similares.

5 En un caso en el que se usa una fibra de carbono para una fibra de refuerzo, el módulo de elasticidad a la tracción es preferiblemente de 170 a 600 GPa, y de manera particularmente preferible de 220 a 450 GPa. Además, la resistencia a la tracción es preferiblemente de 3920 MPa (400 kgf/mm<sup>2</sup>) o más. Usando tal fibra de carbono, puede mejorarse el rendimiento mecánico de un CFRP.

10 La fibra de refuerzo se usa preferiblemente después de formarse en forma de hoja. Los ejemplos de la hoja de fibra de refuerzo incluyen un producto en forma de hoja en el que un gran número de fibras de refuerzo están dispuestas en paralelo en una dirección, un material textil tejido bidireccional de ligamento tafetán, ligamento de sarga, o similar, un material textil tejido multiaxial, un material textil no tejido, una estera, un género de punto, una trenza y un papel obtenido mediante la fabricación de papel a partir de fibras de refuerzo. El grosor de la hoja es preferiblemente de 0,01 a 3 mm, y más preferiblemente de 0,1 a 1,5 mm. Además, el peso de base de la hoja es preferiblemente de 70 a 400 g/m<sup>2</sup>, y más preferiblemente de 100 a 300 g/m<sup>2</sup>. Estas hojas de fibras de refuerzo pueden contener un agente de apresto conocido. La distancia entre las fibras individuales de la hoja de fibras de refuerzo es preferiblemente menor de 10 µm.

#### (2) Composición de resina (I) y composición de resina (II)

20 En el material preimpregnado de la presente invención, la composición de resina (I) que forma una capa interna se compone de una composición de resina epoxídica [B] que contiene una resina epoxídica y una resina termoplástica como componentes esenciales, y

la composición de resina (II) que forma una capa superficial se compone de una composición de resina epoxídica [A] que contiene una resina epoxídica y partículas conductoras como componentes esenciales.

25 El material preimpregnado de la presente invención tiene una alta viscosidad porque la composición de resina (I) con la que se ha impregnado el material preimpregnado primario contiene una resina termoplástica. Por tanto, las partículas conductoras en la capa superficial apenas se mueven hacia la capa interna y, por tanto, permanecen en la capa superficial del material preimpregnado.

30 El grosor de la capa superficial es de 2 a 30 µm, y preferiblemente de 5 a 20 µm. En un caso en el que el grosor es menor de 2 µm, disminuye la pegajosidad del material preimpregnado que va a obtenerse. En un caso en el que el grosor supera los 30 µm, la propiedad de manipulación del material preimpregnado que va a obtenerse y la precisión de moldeo del FRP disminuyen fácilmente.

Además, el grosor del material preimpregnado primario es de 0,01 a 4,0 mm, y preferiblemente de 0,1 a 2,0 mm.

La razón en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B] con respecto a la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente de 9:1 a 1:1, y más preferiblemente de 5:1 a 1:1.

35 El contenido de las fibras de refuerzo de materiales preimpregnados es preferiblemente del 40 al 80% en masa, y de manera particularmente preferible del 50 al 70% en masa basado en el 100% en masa de la masa total del material preimpregnado. En un caso en el que el contenido de las fibras de refuerzo es menor del 40% en masa, la resistencia mecánica y similares del FRP preparado usando el material preimpregnado son insuficientes. En un caso en el que el contenido de las fibras de refuerzo supera el 80% en masa, la cantidad de resina con la que se impregnó una capa de fibra de refuerzo del material preimpregnado es insuficiente. Como resultado, se genera un vacío y similares en el FRP preparado usando el material preimpregnado.

#### (1) Composición de resina epoxídica [B]

45 La composición de resina epoxídica [B] es una composición de resina que contiene al menos una resina epoxídica y una resina termoplástica. A continuación en el presente documento, se describirá cada componente de la composición de resina epoxídica [B].

##### (a) Resina epoxídica.

50 La resina epoxídica mezclada en la composición de resina epoxídica [B] es una resina epoxídica conocida de manera convencional. Entre ellos, se usa preferiblemente una resina epoxídica que tiene un grupo aromático en la molécula, y se usa más preferiblemente una resina epoxídica bifuncional o trifuncional o superior que tiene una cualquiera de la estructura de glicidilamina y la estructura de glicidil éter. Además, también puede usarse de manera adecuada una resina epoxídica alicíclica.

Los ejemplos de la resina epoxídica que tiene una estructura de glicidilamina incluyen diversos isómeros de N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, N,N,O-triglicidil-m-aminofenol, N,N,O-

triglicidil-3-metil-4-aminofenol y triglicidilaminocresol.

Los ejemplos de la resina epoxídica que tiene una estructura de glicidil éter incluyen una resina epoxídica de tipo bisfenol A, una resina epoxídica de tipo bisfenol F, una resina epoxídica de tipo bisfenol S, una resina epoxídica de tipo novolaca de fenol y una resina epoxídica de tipo novolaca de cresol.

- 5 Estas resinas epoxídicas pueden tener un grupo sustituyente no reactivo en la estructura del anillo aromático y similares, según sea necesario. Los ejemplos del grupo sustituyente no reactivo incluyen un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo isopropilo; un grupo aromático tal como un grupo fenilo; un grupo alcoxilo; un grupo aralquilo; y un grupo halógeno tal como cloro y bromo.

- 10 La resina epoxídica forma una estructura de red mediante la reticulación mediante una reacción de curado con un agente de curado. En la composición de resina epoxídica [B], se mezcla preferiblemente una resina epoxídica trifuncional. Cuando se mezcla la resina epoxídica trifuncional, la resina epoxídica después del curado está altamente reticulada, y el FRP tiene excelentes propiedades. La resina epoxídica trifuncional está contenida preferiblemente en una cantidad del 10% en masa o más, y está contenida más preferiblemente en una cantidad del 20 al 75% en masa basado en la cantidad de resina epoxídica mezclada en la composición de resina epoxídica [B].

- 15 Con el fin de que el FRP presente excelentes propiedades después del curado del material preimpregnado, la resina epoxídica trifuncional está contenida preferiblemente en una cantidad de 30% en masa o más, y más preferiblemente está contenida en una cantidad del 30 al 70% en masa basado en la cantidad total de la resina epoxídica mezclada en las composiciones de resina epoxídica [A] y [B], es decir, la cantidad de toda la resina epoxídica. Cuando el contenido de la resina epoxídica trifuncional supera el 70% en masa, puede haber un caso en el que disminuye la propiedad de manipulación del material preimpregnado que va a obtenerse.
- 20

Los ejemplos de la resina epoxídica trifuncional incluyen N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, y N,N,O-triglicidil-m-aminofenol.

- 25 Estas resinas epoxídicas pueden usarse solas, o pueden usarse en combinación con dos o más clases. Además, como la resina epoxídica, por ejemplo, también puede usarse de antemano una resina epoxídica en la fase B en la que se ha realizado una reacción preliminar con un agente de curado y similares.

#### (b) Resina termoplástica

- 30 En la presente invención, la composición de resina epoxídica [B] contiene una resina termoplástica. La resina termoplástica proporciona una viscosidad apropiada a la composición de resina epoxídica [B], y permite que las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] descritas a continuación permanezcan en las proximidades de la superficie del material preimpregnado. Además, la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [B] también tiene el efecto de mejorar la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse finalmente.

- 35 La cantidad de resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [B] varía según la clase de resina epoxídica usada para la composición de resina epoxídica [B], y puede ajustarse de manera apropiada para que la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] tenga un valor apropiado. La resina termoplástica se mezcla preferiblemente para que esté en una cantidad de 5 a 90 partes en masa, y más preferiblemente se mezcla en una cantidad de 5 a 60 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que la cantidad es menor de 5 partes en masa, puede haber un caso en el que la resistencia al impacto del material preimpregnado y el FRP que va a obtenerse es insuficiente.
- 40 Además, en un caso en el que la cantidad de mezclado de la resina termoplástica es extremadamente grande, puede haber un caso en el que la viscosidad es significativamente alta y la propiedad de manipulación del material preimpregnado se deteriora significativamente.

- 45 La menor viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] es de 10 poises o más, más preferiblemente de 10 a 3000 poises, aún más preferiblemente de 10 a 500 poises, aún más preferiblemente de 10 a 450 poises, y de manera particularmente preferible de 50 a 400 poises. Cuando la menor viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] es de 10 poises o más, el efecto de permitir que las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] permanezcan en las proximidades de la superficie del material preimpregnado es alto. Como resultado, la conductividad en la dirección del grosor del FRP que va a obtenerse mediante el curado del material preimpregnado tiende a ser alta. En un caso en el que la menor viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] es extremadamente alta, la propiedad de manipulación se deteriora, por ejemplo, la viscosidad de la composición de resina es extremadamente alta, y la propiedad de impregnación de resina del material preimpregnado disminuye, por tanto, el caso no es el preferido. Además, la viscosidad a una temperatura de 80°C es preferiblemente de 50 a 2000 poises. Además, la viscosidad significa la viscosidad obtenida a partir de una curva de temperatura-viscosidad medida usando un reómetro. La viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] puede
- 50 ajustarse mediante la cantidad de adición de la resina termoplástica, en particular, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica descrita a continuación.
- 55

Los ejemplos de la resina termoplástica incluyen una resina termoplástica soluble en resina epoxídica y una resina

termoplástica insoluble en resina epoxídica.

(b-1) Resina termoplástica soluble en resina epoxídica

5 La composición de resina epoxídica [B] contiene una resina termoplástica soluble en resina epoxídica. La resina termoplástica soluble en resina epoxídica ajusta la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B], y mejora adicionalmente la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse.

10 La resina termoplástica soluble en resina epoxídica significa que una parte de resina termoplástica o la totalidad de la misma puede disolverse en una resina epoxídica mediante calentamiento o similar. Por otra parte, la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica significa una resina termoplástica que no se disuelve sustancialmente en una resina epoxídica a una temperatura a la que se forma un FRP, o a una temperatura menor que la anterior. Es decir, la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica significa una resina termoplástica en la que cuando las partículas de resina se ponen en una resina epoxídica y se agita el material resultante, el tamaño de partícula no cambia a una temperatura a la que se forma un FRP. Además, en general, la temperatura a la que se forma un FRP es de 100 a 190°C.

15 En el caso de no disolverse por completo, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica se disuelve en una resina epoxídica calentándose en un procedimiento de curado de la composición de resina epoxídica [B], y la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] puede aumentarse. Por consiguiente, puede impedirse el flujo (un fenómeno en el que una composición de resina fluye hacia fuera desde el material preimpregnado) de la composición de resina epoxídica [B] debido a la disminución de la viscosidad en un procedimiento de curado.

20 Como la resina termoplástica soluble en resina epoxídica, se prefiere una resina que se disuelve en una resina epoxídica en una cantidad del 80% en masa o más a 190°C.

25 Los ejemplos específicos de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica incluyen polietersulfona, polisulfona, polieterimida y policarbonato. Estos pueden usarse solos, o en combinación con dos o más clases. Como la resina termoplástica soluble en resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B], se prefieren particularmente polietersulfona y polisulfona, que tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de 8000 a 40000. Cuando el peso molecular promedio en peso (Mw) es menor de 8000, la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse es insuficiente, y cuando el Mw es mayor de 40000, puede haber un caso en el que la viscosidad es significativamente alta y la propiedad de manipulación está deteriorada significativamente. La distribución de peso molecular de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica es preferiblemente uniforme. En particular, la polidispersidad (Mw/Mn) que es una razón del peso molecular promedio en peso (Mw) con respecto al peso molecular promedio en número (Mn) está preferiblemente en un intervalo de 1 a 10, y más preferiblemente en un intervalo de 1,1 a 5.

35 La resina termoplástica soluble en resina epoxídica tiene preferiblemente un grupo reactivo que tiene una reactividad con una resina epoxídica, o un grupo funcional que forma un enlace de hidrógeno. Tal resina termoplástica soluble en resina epoxídica puede mejorar la estabilidad en disolución en un procedimiento de curado de una resina epoxídica. Además, puede conferirse tenacidad, resistencia química, resistencia al calor y resistencia al calor húmedo al FRP que va a obtenerse después del curado.

40 Como el grupo reactivo que tiene una reactividad con una resina epoxídica, se prefieren un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico, un grupo imino, un grupo amino y similares. Cuando se usa polietersulfona terminada en grupo hidroxilo, la resistencia al impacto, la tenacidad a la fractura y la resistencia a los disolventes del FRP que va a obtenerse son particularmente excelentes, por tanto, el uso se prefiere más.

45 El contenido de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B] se ajusta de manera apropiada dependiendo de la viscosidad del material preimpregnado primario. Desde el punto de vista de la procesabilidad del material preimpregnado primario, el contenido es preferiblemente de 5 a 90 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 50 partes en masa, y aún más preferiblemente de 10 a 40 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que el contenido es menor de 5 partes en masa, puede haber un caso en el que la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse es insuficiente. Cuando el contenido de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica se vuelve alto, puede haber un caso en el que la viscosidad es significativamente alta y la propiedad de manipulación del material preimpregnado se deteriora significativamente.

50 El contenido de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica es preferiblemente de 5 a 90 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 40 partes en masa, y aún más preferiblemente de 15 a 35 partes en masa basado en 100 partes en masa de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que el contenido es menor de 5 partes en masa, puede haber un caso en el que la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse es insuficiente. Cuando el contenido de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica se vuelve alto, puede haber un caso en el que la viscosidad es significativamente alta y la propiedad de manipulación del material preimpregnado se deteriora significativamente.

55 En la resina termoplástica soluble en resina epoxídica, está contenido preferiblemente un oligómero aromático

reactivo que tiene un grupo terminal de amina (también denominado más adelante en el presente documento simplemente "oligómero aromático").

5 El peso molecular de la composición de resina epoxídica aumenta mediante una reacción de curado de una resina epoxídica con un agente de curado durante el curado con calor. Según la expansión de la región bifásica por el aumento del peso molecular, el oligómero aromático disuelto en la composición de resina epoxídica provoca la separación de fases que induce la reacción. Según la separación de fases, se forma una estructura bifásica de una resina en la que una resina epoxídica después del curado y un oligómero aromático son co-continuos en una resina de matriz. Además, el oligómero aromático tiene un grupo terminal de amina, por tanto, se genera una reacción con una resina epoxídica. Cada fase en la estructura bifásica co-continua se unen fuertemente entre sí, por tanto, también se mejora la resistencia a los disolventes.

10 La figura 6 es una imagen que sustituye el dibujo de la sección transversal del material curado de la composición de resina preparada mediante el amasado de una resina epoxídica, un agente de curado y un oligómero reactivo que tiene un grupo terminal de amina. La composición de la resina se compone del componente (a): una resina epoxídica en una cantidad de 100 partes en masa (MY0600), el componente (b): un agente de curado en una cantidad de 50 partes en masa (3,3-DDS), y el componente (c): un oligómero reactivo que tiene un grupo terminal de amina en una cantidad de 60 partes en masa (DAMS VW-30500RP).

La estructura co-continua absorbe el impacto en el FRP desde el exterior para suprimir la propagación de grietas. Como resultado, el FRP preparado usando un material preimpregnado que contiene un oligómero aromático reactivo que tiene un grupo terminal de amina tiene una alta resistencia al impacto y tenacidad a la fractura.

20 Como oligómero aromático, puede usarse polisulfona conocida que tiene un grupo terminal de amina y polietersulfona que tiene un grupo terminal de amina. El grupo terminal de amina es preferiblemente un grupo terminal de amina primaria (-NH<sub>2</sub>).

25 En el oligómero aromático mezclado con la composición de resina epoxídica [B], el peso molecular promedio en peso es preferiblemente de 8000 a 40000. En un caso en el que el peso molecular promedio en peso es menor de 8000, el efecto de mejora de la tenacidad de la resina de matriz es bajo. Además, en un caso en el que el peso molecular promedio en peso supera los 40000, la viscosidad de la composición de resina es extremadamente alta, y se genera fácilmente un problema en el procesamiento, que es por ejemplo, una capa de fibra de refuerzo que apenas está impregnada con una composición de resina.

30 Como el oligómero aromático, puede usarse preferiblemente un producto comercial como "Virantage DAMS VW-30500 RP (marca registrada)" (fabricado por Solvay Specialty Polymers).

35 Para formar una estructura bifásica de una resina que es co-continua en una resina de matriz, la cantidad de mezclado del oligómero aromático en la composición de resina epoxídica [B] es preferiblemente de 30 a 90 partes en masa, más preferiblemente de 40 a 80 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 45 a 65 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que la cantidad de mezclado es de 30 partes en masa o más, la estructura bifásica co-continua formada por un oligómero aromático puede absorber eficientemente el impacto en el FRP. Por tanto, la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse se vuelve alta. Si la cantidad de mezclado es de 90 partes en masa o menos, la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] no es extremadamente alta, y no hay ningún efecto adverso sobre la propiedad de manipulación en el procedimiento de producción de la composición de resina epoxídica [B] o el procedimiento de producción del material preimpregnado. En el FRP en el que una estructura bifásica co-continua formada por un oligómero aromático en la cantidad predeterminada descrita anteriormente se forma uniformemente en una resina de matriz, se suprime la propagación de grietas contra el impacto. Por tanto, la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse se vuelve alta. Además, en un caso en el que no se permite que se forme la estructura bifásica de una resina que es co-continua en una matriz de resina, el contenido de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B] es, desde el punto de vista de la procesabilidad de un material preimpregnado primario, preferiblemente de 5 a 50 partes en masa, y más preferiblemente de 10 a 40 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B].

40 La forma de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica no está particularmente limitada, sin embargo, preferiblemente en forma de partícula. La resina termoplástica soluble en resina epoxídica en forma de partícula puede mezclarse uniformemente en una composición de resina. Además, la moldeabilidad del material preimpregnado que va a obtenerse es alta.

45 El diámetro de partícula promedio de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica es preferiblemente de 1 a 50 μm, y de manera particularmente preferible de 3 a 30 μm. En un caso en el que el diámetro de partícula promedio es menor de 1 μm, la viscosidad de la composición de resina epoxídica aumenta significativamente. Por tanto, puede haber un caso en el que la resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una cantidad suficiente se vuelva difícil de añadir a una composición de resina epoxídica. En un caso en el que el diámetro de partícula promedio supera los 50 μm, puede haber un caso en el que cuando la composición de resina epoxídica se procesa en forma

de hoja, difícilmente se obtiene una hoja que tenga un grosor uniforme. Además, la velocidad de disolución a una resina epoxídica se vuelve lenta, y el FRP que va a obtenerse se vuelve desigual, por tanto, este caso no es el preferido.

(b-2) Resina termoplástica insoluble en resina epoxídica

- 5 En la composición de resina epoxídica [B], una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica puede estar contenida además de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica. En la presente invención, la composición de resina epoxídica [B] contiene preferiblemente tanto la resina termoplástica soluble en resina epoxídica como la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica.

10 La resina termoplástica insoluble en resina epoxídica o la parte de resina termoplástica soluble en resina epoxídica (la resina termoplástica soluble en resina epoxídica permaneció sin disolverse en una resina de matriz después del curado) se convierte en un estado en el que las partículas se dispersan en una resina de matriz del FRP (más adelante en el presente documento, las partículas dispersas también se denominan "partículas de capa intermedia"). Las partículas de capa intermedia suprimen la propagación del impacto dado al FRP. Como resultado, se mejora la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse.

- 15 Los ejemplos de la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica incluyen poliamida, poliacetal, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poliéster, poliamidaimida, poliimida, polietercetona, polieteretercetona, poli(naftalato de etileno), polieternitrilo y polibencimidazol. Entre ellos, se prefieren poliamida, poliamidaimida y poliimida que tienen una alta tenacidad y resistencia al calor. La poliamida y la poliimida son particularmente excelentes en cuanto al efecto de mejora de la tenacidad para el FRP. Estos pueden usarse solos, o en combinación con dos o más clases. Además, también puede usarse un copolímero de estos compuestos.

20 En particular, usando poliimida amorfa y una poliamida tal como Nylon 6 (marca registrada) (poliamida obtenida mediante policondensación por apertura de anillo de caprolactama), Nylon 12 (poliamida obtenida mediante policondensación por apertura de anillo de lauril-lactama) y Nylon amorfo (también llamado Nylon transparente, y siendo Nylon que no provoca cristalización del polímero o es extremadamente lento en cuanto a la velocidad de cristalización del polímero), la resistencia al calor del FRP que va a obtenerse puede mejorarse particularmente.

25 El contenido de la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica en la composición de resina epoxídica [B] se ajusta de manera apropiada dependiendo de la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B]. Desde el punto de vista de la procesabilidad del material preimpregnado, el contenido es preferiblemente de 5 a 60 partes en masa, y más preferiblemente de 15 a 40 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que el contenido es menor de 5 partes en masa, puede haber un caso en el que la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse es insuficiente. En un caso en el que el contenido supera las 60 partes en masa, puede haber un caso en el que la propiedad de impregnación de la composición de resina epoxídica [B], la propiedad de adaptación del material preimpregnado que va a obtenerse, y similares disminuyen.

35 Además, el contenido de la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica es preferiblemente de 10 a 45 partes en masa, y más preferiblemente de 20 a 45 partes en masa, basado en 100 partes en masa de toda la resina epoxídica contenida en las composiciones de resina epoxídica [A] y B]. En un caso en el que el contenido es menor de 10 partes en masa, puede haber un caso en el que la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse es insuficiente. En un caso en el que el contenido supera las 45 partes en masa, puede haber un caso en el que la propiedad de impregnación de la composición de resina epoxídica [B], la propiedad de adaptación del material preimpregnado, y similares disminuyen.

40 El diámetro de partícula promedio y la forma de la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica preferidos son los mismos que los de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica.

(c) Agente de curado

45 Un agente de curado para curar la resina epoxídica se mezcla con las composiciones de resina epoxídica [A] y/o [B], según sea necesario. Como el agente de curado se mezcla con las composiciones de resina epoxídica [A] y/o [B], se usa un agente de curado conocido que cura la resina epoxídica mezclada en las composiciones de resina epoxídica [A] y [B]. Por ejemplo, los ejemplos del agente de curado incluyen diciandiamida, diversos isómeros de un agente de curado basado en amina aromática y ésteres del ácido aminobenzoico. La diciandiamida es excelente en cuanto a la estabilidad en almacenamiento de un material preimpregnado, por tanto, se prefiere. Además, un compuesto de diamina aromático tal como 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona y 4,4'-diaminodifenilmetano, y un derivado del mismo que tiene un grupo sustituyente no reactivo, se prefieren particularmente desde el punto de vista de proporcionar un material curado con alta resistencia al calor. El grupo sustituyente no reactivo es tal como se describe en (a) resina epoxídica anterior.

55 Como ésteres del ácido aminobenzoico, se usan preferiblemente di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol y di-p-aminobenzoato de neopentilglicol. El FRP curado usando estos agentes de curado es menor en cuanto a la resistencia al calor, sin embargo, más alto en cuanto al alargamiento a la tracción, en comparación con un FRP

curado usando diversos isómeros de la diaminodifenilsulfona. Por tanto, el agente de curado se selecciona de manera apropiada dependiendo de la aplicación del FRP.

La cantidad total del agente de curado mezclado en las composiciones de resina epoxídica [A] y [B] es una cantidad adecuada para curar toda la resina epoxídica mezclada en las composiciones de resina epoxídica [A] y [B]. La cantidad se ajusta de manera adecuada según las clases de la resina epoxídica y el agente de curado usados. Desde el punto de vista de la estabilidad en almacenamiento, la cantidad es preferiblemente de 30 a 100 partes en masa, y más preferiblemente de 30 a 70 partes en masa basado en 100 partes en masa de toda la resina epoxídica. Además, en un caso en el que no está contenido un agente de curado en una de las composiciones de resina epoxídica [A] y [B], la cantidad del agente de curado mezclado en la otra composición de resina epoxídica es una cantidad adecuada para curar toda la resina epoxídica.. Por ejemplo, en un caso en el que se usa el compuesto de diamina aromático como agente de curado, la cantidad es preferiblemente de 25 a 55 partes en masa basado en 100 partes en masa de toda la resina epoxídica.

#### (d) Partícula conductora

La composición de resina epoxídica [B] puede contener partículas conductoras según sea necesario. Como las partículas conductoras, pueden usarse las mismas partículas conductoras que se describen a continuación. Las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [B] son de 0,2 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 1 a 15 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 5 a 15 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que el contenido es menor de 0,2 partes en masa, la conductividad en la dirección del grosor del FRP que va a obtenerse apenas mejora. Además, en un caso en el que el contenido supera las 20 partes en masa, puede haber un caso en el que la viscosidad de la composición de resina es significativamente alta y la propiedad de manipulación se deteriora.

Para mejorar la conductividad del FRP que va a obtenerse mediante curado, la composición de resina epoxídica [B] contiene preferiblemente partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente contiene partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 50 a 200  $\mu\text{m}$  mediante un método de difracción láser. Además, también están contenidas preferiblemente partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 5  $\mu\text{m}$  o menos. En particular, están contenidas preferiblemente dos clases diferentes de partículas conductoras que se componen de partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 a 200  $\mu\text{m}$  y partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 5  $\mu\text{m}$  o menos.

En el FRP que va a obtenerse mediante el curado del material preimpregnado, las partículas conductoras conectan las capas de fibra de refuerzo entre sí en la dirección del grosor y sirven como puente conductor en la dirección del grosor del FRP, como resultado, se mejora la conductividad en la dirección del grosor.

La forma de las partículas conductoras puede ser una forma de una partícula esférica, una partícula no esférica o una partícula porosa, sin embargo, es preferiblemente una forma de esfera desde el punto de vista de la impartición uniforme de la conductividad.

Si el diámetro de partícula de la partícula conductora es de 10  $\mu\text{m}$  o más, el diámetro de partícula es mayor que la distancia entre las fibras individuales de la capa de fibra de refuerzo, por tanto, la partícula conductora apenas entra en la capa de fibra de refuerzo. Por tanto, cuando la capa de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina epoxídica [B], las partículas conductoras permanecen sobre la superficie de la capa de fibra de refuerzo y se exponen fácilmente. Como resultado, las capas de fibra de refuerzo de cada material preimpregnado se conectan eléctricamente entre sí por partículas conductoras. Es decir, las partículas conductoras permanecen fácilmente en una capa de resina (entre una capa de fibra de refuerzo y una capa de fibra de refuerzo) del FRP, forman un puente conductor para conectar las capas de fibra de refuerzo que son adyacentes entre sí en la dirección del grosor, y mejoran fácilmente la conductividad.

En un caso en el que el diámetro de partícula de la partícula conductora es mayor de 200  $\mu\text{m}$ , puede haber un caso en el que cuando la composición de resina que va a obtenerse se procesa para dar la forma de hoja descrita a continuación, apenas se prepara una hoja que tenga un grosor uniforme.

Por otro lado, cuando se usan partículas conductoras con un diámetro de partícula promedio de 5  $\mu\text{m}$  o menos, las partículas conductoras se dispersan tanto en la capa de fibra de refuerzo como en la capa de resina, y la conductividad del FRP que va a obtenerse se mejora adicionalmente de modo fácil, por tanto, se prefieren las partículas conductoras. El diámetro de partícula promedio es preferiblemente de 1  $\mu\text{m}$  o menos, y más preferiblemente de 0,5  $\mu\text{m}$  o menos.

#### (e) Otros componentes

En la composición de resina epoxídica [B], pueden estar contenidos otros componentes siempre que no se vean afectados el objeto y efecto de la presente invención. Los ejemplos de los otros componentes incluyen diversos

aditivos tales como un compuesto de amina tal como amina terciaria, e imidazol; un compuesto de fósforo tal como fosfinas, y fosfonio; un acelerador de curado tal como un derivado de N,N-dimetilurea; un diluyente reactivo; un material de relleno; un antioxidante; un retardante de la llama; y un pigmento. Se conocen las cantidades de los mismos.

## 5 (2) Composición de resina epoxídica [A]

La composición de resina epoxídica [A] es una composición de resina que contiene al menos una resina epoxídica y partículas conductoras. A continuación en el presente documento, se describirá cada componente de la composición de resina epoxídica [A].

### (f) Resina epoxídica

10 Los ejemplos de la resina epoxídica mezclada en la composición de resina epoxídica [A] incluyen una resina epoxídica conocida de manera convencional explicada en la composición de resina epoxídica [B]. Con el fin de unirse favorablemente al material preimpregnado primario, la resina epoxídica mezclada con la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente la misma resina epoxídica que la mezclada con la composición de resina epoxídica [B].

### 15 (g) Partícula conductora

En la composición de resina epoxídica [A], se mezclan partículas conductoras para conferir la conductividad al FRP que va a obtenerse mediante el curado del material preimpregnado. Las partículas conductoras sirven como puente conductor en la dirección del grosor en el FRP que va a obtenerse mediante el curado del material preimpregnado, como resultado, las capas de fibra de refuerzo que son adyacentes entre sí se conectan entre sí, y la conductividad en la dirección del grosor aumenta. En este momento, una gran mayoría de partículas conductoras se encuentran de manera deseable en la capa superficial del FRP.

20 La partícula conductora usada en la presente invención puede ser una partícula que actúa como conductor eléctricamente favorable, y no está limitada a la partícula que se compone sólo de un conductor. La partícula conductora es una partícula que tiene una resistividad volumétrica preferiblemente de 10 a  $10^{-9}$   $\Omega$ cm, más preferiblemente de 1 a  $10^{-9}$   $\Omega$ cm, y de manera particularmente preferible de  $10^{-1}$  a  $10^{-9}$   $\Omega$ cm. Cuando la resistividad volumétrica es extremadamente alta, puede haber un caso en el que no se obtiene una conductividad suficiente en el FRP.

25 Los ejemplos de partícula conductora incluyen una partícula de polímero conductor tal como una partícula de poliacetileno, una partícula de polianilina, una partícula de polipirrol, una partícula de politiofeno, una partícula de poliisotianafteno y una partícula de polietilendioxitiofeno; una partícula de carbono; una partícula de fibra de carbono; una partícula de metal; y una partícula cuyo material de núcleo se compone de un material inorgánico o un material orgánico se recubre con una sustancia conductora. Entre ellos, en vista de que presente una alta conductividad y estabilidad, se prefieren una partícula de carbono, una partícula de metal y una partícula cuyo material de núcleo que se compone de un material inorgánico o un material orgánico se recubre con una sustancia conductora.

30 Los ejemplos de la partícula de carbono incluyen un negro de carbono, un grafito expandido, un grafito en escamas, un polvo de grafito, una partícula de grafito, una hoja de grafeno, una fibra de carbono molida, un nanotubo de carbono y una nanofibra de carbono que contiene fibra de carbono crecida en fase de vapor (VGCF, marca registrada). Entre ellos, en vista de que presente una alta conductividad y sea barato, se prefieren un negro de carbono y una fibra de carbono molida. Los ejemplos del negro de carbono incluyen un negro de horno, un negro de acetileno, un negro térmico, un negro de canal y un Ketjenblack (marca registrada). Los ejemplos de la fibra de carbono molida incluyen una fibra molida de una fibra de carbono basada en PAN, una fibra de carbono basada en brea o una fibra de carbono basada en fenol. Entre ellas, se prefiere una fibra molida de una fibra de carbono basada en brea. El contenido en carbono de la fibra de carbono molida es preferiblemente del 94% en masa o más. En un caso en el que el contenido de carbono es menor del 94% en masa, la conductividad del FRP que va a obtenerse disminuye fácilmente.

35 La partícula de metal no está particularmente limitada, sin embargo, en un caso en el que se usa la fibra de carbono como fibra de refuerzo, con vistas a impedir la corrosión por la diferencia de potencial con respecto a la fibra de carbono, se prefieren una partícula de platino, oro, plata, cobre, estaño, níquel, titanio, cobalto, zinc, hierro, cromo o aluminio; una partícula de una aleación en la que se usan estos metales como componente principal; y una partícula de un óxido de estaño, un óxido de indio o un óxido de estaño e indio (ITO). Entre ellos, con vistas a que presente una alta conductividad y estabilidad, se prefieren más cada partícula de platino, oro, plata, cobre, estaño, níquel y titanio, y una partícula de una aleación en la que se usan estos metales como componente principal, y se prefiere particularmente cada partícula de plata, cobre y níquel.

40 Como método de recubrimiento de un material de núcleo que se compone de un material inorgánico o un material orgánico con una sustancia conductora, se prefiere un método de recubrimiento mediante chapado de metal o unión mecanoquímica.

Los ejemplos del método de recubrimiento mediante chapado de metal incluyen un método de chapado en húmedo y un método de chapado en seco. Los ejemplos de chapado en húmedo incluyen el chapado químico, el chapado por desplazamiento y la galvanoplastia. Entre ellos, el chapado químico puede formar una película de chapado sobre el material de núcleo que se compone de un material no conductor, para lo que se prefiere. Los ejemplos de chapado en seco incluyen deposición en fase de vapor a vacío, CVD (deposición química en fase de vapor) por plasma, CVD óptica, chapado iónico y pulverización catódica. Entre ellos, la pulverización catódica puede obtener una alta pegajosidad a baja temperatura, por tanto, se prefiere.

La unión mecanoquímica es un método de preparación de una partícula fina compuesta en la que un material de núcleo y un material de recubrimiento se unen firmemente entre sí en la superficie de contacto a nivel molecular mediante la adición de energía mecánica. Los ejemplos del material de recubrimiento incluyen una partícula de metal, un nanomaterial de carbono y una fibra de carbono crecida en fase de vapor (VGCF). Estas partículas conductoras pueden usarse solas, o en combinación con dos o más clases.

La cantidad de mezclado de las partículas conductoras es preferiblemente de 0,2 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 1 a 15 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 5 a 15 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A]. En un caso en el que la cantidad de mezclado es menor de 0,2 partes en masa, la conductividad en la dirección del grosor del FRP que va a obtenerse apenas mejora. Además, en un caso en el que la cantidad de mezclado supera las 20 partes en masa, puede haber un caso en el que la viscosidad de la composición de resina es significativamente alta y la propiedad de manipulación se deteriora.

El diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras es preferiblemente de 0,01 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,01 a 100  $\mu\text{m}$ , y aún más preferiblemente de 0,01 a 50  $\mu\text{m}$ . Cuando el diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras es de 0,01 a 200  $\mu\text{m}$ , algunas de las partículas conductoras se dispersan de manera adecuada también en la capa de fibra de refuerzo durante el moldeo, por tanto, la conductividad del FRP que va a obtenerse se mejora fácilmente. Además, el diámetro de partícula promedio en la presente invención significa un valor de diámetro de partícula del 50% ( $D_{50}$ ) en la distribución del tamaño de partícula medida usando un método de dispersión por difracción láser.

La forma de la partícula conductora no está particularmente limitada, y puede ser una forma de una partícula esférica, una partícula no esférica o una partícula porosa. Desde el punto de vista de formar un puente conductor entre las capas de fibra de refuerzo, la partícula conductora tiene preferiblemente una gran relación de aspecto. La relación de aspecto es preferiblemente de 5 o más, y más preferiblemente de 10 a 100 en promedio.

En la presente invención, la relación de aspecto significa una razón de la longitud más larga con respecto a la longitud más corta en un cuerpo tridimensional. La relación de aspecto, tal como se describe a continuación, se calcula a partir del diámetro de partícula medido mediante un microscopio óptico o un microscopio electrónico de barrido.

(h) Agente de curado

Un agente de curado para curar la resina epoxídica se mezcla con las composiciones de resina epoxídica [A] y/o [B], según sea necesario. En un caso en el que no está contenido un agente de curado en la composición de resina epoxídica [A], el material preimpregnado que va a obtenerse tiene menos cambios de pegajosidad con el transcurso del tiempo, y es excelente en cuanto a la estabilidad en almacenamiento. En otros, el agente de curado es tal como se describe en el apartado (c) anterior.

(i) Resina termoplástica

En la composición de resina epoxídica [A], puede estar contenida una resina termoplástica para ajustar la viscosidad de la composición de resina, o para mejorar la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse. En particular, está contenida preferiblemente una resina termoplástica soluble en resina epoxídica.

La resina termoplástica mezclada en la composición de resina epoxídica [A] puede ser igual que, o diferente de la resina termoplástica mezclada en la composición de resina epoxídica [B]. Como la resina termoplástica, puede usarse la misma resina termoplástica que la descrita en el apartado (b) anterior.

La cantidad de mezclado de la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente de 5 a 50 partes en masa, y más preferiblemente de 15 a 40 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A]. En un caso en el que la cantidad de mezclado es menor de 5 partes en masa, puede haber un caso en el que la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse es insuficiente. En un caso en el que la cantidad de mezclado supera las 50 partes en masa, puede haber un caso en el que la viscosidad es significativamente alta y la propiedad de manipulación se deteriora significativamente.

En el material preimpregnado de la presente invención, en cuanto a la viscosidad de la composición de resina epoxídica [A], la viscosidad a 80°C obtenida a partir de una curva de temperatura-viscosidad medida usando un

reómetro es preferiblemente de 100 a 5000 poises, más preferiblemente de 100 a 4000 poises, aún más preferiblemente de 100 a 3000 poises, y de manera particularmente preferible de 200 a 2000 poises. Cuando la viscosidad es de 100 poises o más, se confiere una cohesión adecuada a la composición de resina epoxídica [A], y puede añadirse pegajosidad al material preimpregnado que va a obtenerse. Además, se impide que las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [B] se desprendan del material preimpregnado, el efecto de que las partículas conductoras permanezcan en las proximidades de la superficie del material preimpregnado se vuelve alto y la conductividad en la dirección del grosor del FRP que va a obtenerse mediante el curado del material preimpregnado tiende a aumentar. Cuando la viscosidad de la composición de resina epoxídica [A] es extremadamente alta, la propiedad de manipulación del material preimpregnado tiende a deteriorarse. Además, la menor viscosidad de resina de la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente de 4000 poises o menos.

(j) Otros componentes

En la composición de resina epoxídica [A], pueden estar contenidos otros componentes siempre que no se vean afectados el objeto y efecto de la presente invención. Los otros componentes son tal como se describen en el apartado (e) anterior.

A continuación en el presente documento, se describirá una realización más preferida del material preimpregnado de la presente invención.

Como la realización más preferida del material preimpregnado de la presente invención, se menciona un material preimpregnado en el que la composición de resina epoxídica [B] es una composición de resina epoxídica [B] en la que están contenidas además partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 50 a 200  $\mu\text{m}$  mediante un método de difracción láser. En el material preimpregnado, una composición de resina (I) con la que se ha impregnado un material preimpregnado primario contiene partículas conductoras gruesas. Cuando la capa de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina (I), las partículas conductoras gruesas permanecen sobre la superficie de la capa de fibra de refuerzo, por tanto, las partículas conductoras están localizadas en la capa superficial del material preimpregnado. En el presente documento, "grosso" significa que, en función de la distancia entre las fibras individuales que constituyen las fibras de refuerzo, el tamaño es mayor que la distancia.

En las partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 a 200  $\mu\text{m}$  mediante un método de difracción láser, el diámetro de partícula es mayor que la distancia entre las fibras individuales de la capa de fibra de refuerzo, por tanto, las partículas conductoras apenas entran en la capa de fibra de refuerzo. Por tanto, la capa de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina epoxídica [B], las partículas conductoras permanecen sobre la superficie de la capa de fibra de refuerzo y están expuestas. Además, en la presente invención, una capa superficial que se compone de una composición de resina epoxídica [A] se integra sobre al menos una superficie del material preimpregnado primario. Por tanto, las partículas conductoras en la presente invención se localizan desde la superficie del material preimpregnado hasta la capa de fibra de refuerzo.

En el material preimpregnado de la presente realización, la composición de resina epoxídica [A] se compone preferiblemente de una composición de resina epoxídica [A] que contiene una resina termoplástica.

La figura 4 es un dibujo parcialmente ampliado del material preimpregnado que usa una composición de resina epoxídica [B] que contiene las partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 a 200  $\mu\text{m}$  mediante un método de difracción láser. Al menos sobre un lado (ambos lados en el presente dibujo) del material preimpregnado primario 6 que tiene un grosor de 0,01 a 4 mm, y preferiblemente de 0,1 a 2,0 mm, se forman capas superficiales 4a y 4b que se componen de una composición de resina epoxídica [A] que tiene un grosor de 2 a 40 mm, y preferiblemente de 5 a 30 mm. En este preimpregnado, cuando la capa de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina epoxídica [B], las partículas conductoras que tienen un gran diámetro de partícula se filtran por la capa de fibra de refuerzo, y permanecen sobre la superficie de la capa de fibra de refuerzo. Por tanto, al menos algunas de las partículas conductoras 9 contenidas en la composición de resina epoxídica [B] se distribuyen en la capa superficial. Además, 8 muestra fibras de refuerzo.

La figura 5 es un dibujo conceptual del FRP producido mediante la laminación y el moldeo con calor del material preimpregnado de la presente invención. En el material compuesto reforzado con fibra (FRP) obtenido mediante la laminación y el curado de múltiples materiales preimpregnados, las partículas conductoras 34 existen en una capa de resina 40 existente entre las capas de la capa de fibra de refuerzo 36 y la capa de fibra de refuerzo 38 que son adyacentes entre sí, sirven como puente conductor en la dirección del grosor Z mediante la conexión entre las capas de fibra de refuerzo 36 y 38, y mejoran la conductividad en la dirección del grosor Z.

Si el diámetro de partícula de la partícula conductora es mayor de 10  $\mu\text{m}$ , la partícula conductora apenas se entierra en la capa de resina, se forma suficientemente una trayectoria conductora entre las capas de fibra de refuerzo adyacentes entre sí, y se obtiene la conductividad suficiente en el FRP que va a obtenerse.

En el material preimpregnado de la presente realización, en cuanto a la viscosidad de la composición de resina

epoxídica [A], la viscosidad a 80°C obtenida a partir de una curva de temperatura-viscosidad medida usando un reómetro es preferiblemente de 100 a 1000 poises, y más preferiblemente 200 a 800 poises. Cuando la viscosidad es de 100 poises o más, se confiere una cohesión adecuada a la composición de resina epoxídica [A], y puede añadirse pegajosidad al material preimpregnado que va a obtenerse. Además, se impide que las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [B] se desprendan del material preimpregnado, el efecto de que las partículas conductoras permanezcan en las proximidades de la superficie del material preimpregnado se vuelve alto y la conductividad en la dirección del grosor del FRP que va a obtenerse mediante el curado del material preimpregnado tiende a aumentar. Cuando la viscosidad supera los 1000 poises, la viscosidad de la composición de resina es extremadamente alta, y la propiedad de manipulación del material preimpregnado tiende a deteriorarse.

La viscosidad de la composición de resina epoxídica [A] se ajusta de manera apropiada mediante el contenido de la resina termoplástica de la composición de resina epoxídica [A]. La cantidad de mezclado de la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente de 5 a 50 partes en masa, y más preferiblemente de 15 a 40 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A]. Cuando la cantidad de mezclado es de 5 partes en masa o más, puede proporcionarse una viscosidad suficiente a la composición de resina epoxídica [A], y además, puede mejorarse la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse. En un caso en el que la cantidad de mezclado supera las 50 partes en masa, puede haber un caso en el que la viscosidad es significativamente alta y la propiedad de manipulación se deteriora significativamente.

En un caso en el que se usa una composición de resina epoxídica [B] que contiene las partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 a 200  $\mu\text{m}$  mediante un método de difracción láser, el diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente de 0,01 a 30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,01 a 15  $\mu\text{m}$ , y de manera particularmente preferible de 0,01 a 8  $\mu\text{m}$ . En particular, cuando el diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras es de 0,01 a 8  $\mu\text{m}$ , algunas de las partículas conductoras se dispersan de manera adecuada también en la capa de fibra de refuerzo durante el moldeo del FRP, por tanto, la conductividad del FRP que va a obtenerse se mejora fácilmente.

Como otra realización más preferida del material preimpregnado de la presente invención, un material preimpregnado en el que la composición de resina (I) se compone de una composición de resina epoxídica [B] que no contiene sustancialmente agente de curado para una resina epoxídica, y la composición de resina (II) se compone de una composición de resina epoxídica [A] que contiene un agente de curado para una resina epoxídica. En el material preimpregnado, la composición de resina (II) que forma la capa superficial tiene una alta viscosidad debido a que contiene un agente de curado. Por tanto, las partículas conductoras en la capa superficial apenas se mueven hacia la capa interna y, por tanto, permanecen en la capa superficial del material preimpregnado.

Además, el material preimpregnado de la presente realización muestra una excelente propiedad de adaptación y pegajosidad durante un largo periodo de tiempo debido a que no existe sustancialmente un agente de curado en la capa interna del material preimpregnado. Como resultado, apenas se genera un defecto estructural tal como un vacío en el FRP preparado mediante la laminación de múltiples materiales preimpregnados después de que los materiales preimpregnados se hayan almacenado durante un largo periodo de tiempo.

La composición de resina epoxídica [A] en el material preimpregnado de la presente realización contiene un agente de curado en gran cantidad, por tanto, la viscosidad es alta, y las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] apenas precipitan en la capa interna del material preimpregnado incluso en un almacenamiento a largo plazo. Por tanto, las partículas conductoras permanecen en la capa superficial del material preimpregnado.

En el procedimiento de producción de un FRP, las partículas conductoras que permanecieron en la capa superficial del material preimpregnado se mueven desde la capa superficial del material preimpregnado hacia la capa de fibra de refuerzo en el material preimpregnado primario mediante un flujo de la resina en el procedimiento de curado. Por tanto, en el FRP obtenido usando el material preimpregnado de la presente invención, las partículas conductoras se dispersan en toda la dirección del grosor desde la capa superficial hasta la capa de fibra de refuerzo del FRP, se forma una trayectoria conductora entre las capas de fibra de refuerzo que son adyacentes entre sí, como resultado, la conductividad se vuelve alta. Además, la conductividad en la dirección de la superficie del FRP se asegura mediante fibras de refuerzo en un caso en el que las fibras de refuerzo tienen conductividad.

En el material preimpregnado de la presente realización, la razón en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B] que se usa para un material preimpregnado primario con respecto a la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A] que se usa para una capa superficial es preferiblemente de 1:1 a 5:1.

En el material preimpregnado de la presente realización, la composición de resina epoxídica [A] contiene un agente de curado en una cantidad mayor que la de una composición de resina habitual, y la viscosidad es alta, por tanto, las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] apenas precipitan en la capa interna del material preimpregnado.

En el material preimpregnado de la realización, la composición de resina epoxídica [A] ajusta la viscosidad de la resina, y contiene preferiblemente una resina termoplástica con el fin de mejorar la resistencia al impacto del FRP que va a obtenerse. El contenido de la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [A] puede ajustarse de manera apropiada dependiendo de la clase de resina epoxídica que va a usarse, o las características del material preimpregnado o FRP que se requiera. Por ejemplo, en un caso en el que está contenida una resina epoxídica de tipo novolaca polifuncional en una cantidad del 15% en masa o más, y preferiblemente del 30 al 50% en masa, basado en la cantidad total de la resina epoxídica mezclada en las composiciones de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B], es decir, toda la cantidad de resina epoxídica, se obtienen un material preimpregnado que tiene una propiedad de manipulación favorable y un FRP que tiene una alta resistencia al impacto incluso en un caso en el que la resina termoplástica está contenida en una cantidad de menos de 5 partes en masa o no está contenida basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A].

En la presente realización, en cuanto a la viscosidad preferible de la composición de resina epoxídica [A], la menor viscosidad de resina es de 1000 a 4000 poises, y más preferiblemente la menor viscosidad de resina es de 1000 a 3000 poises. Cuando la menor viscosidad de resina es de 1000 poises o más, el efecto de que las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] permanezcan en las proximidades de la superficie del material preimpregnado es alto, y la conductividad en la dirección del grosor del FRP que va a obtenerse mediante el curado del material preimpregnado tiende a aumentar. En un caso en el que la menor viscosidad de la resina supera los 4000 poises, la viscosidad de la resina es extremadamente alta y la propiedad de manipulación se deteriora, por ejemplo, la propiedad de adaptación y la pegajosidad del material preimpregnado se deterioran, por tanto, el caso no es el preferido.

En la presente invención, la composición de resina epoxídica [A] contiene partículas conductoras. En el FRP que va a obtenerse mediante el curado del material preimpregnado, las partículas conductoras sirven como puente conductor en la dirección del grosor de la capa superficial formada mediante el curado de la composición de resina epoxídica [A], y conectan las capas de fibra de refuerzo entre sí en la dirección del grosor, como resultado, se mejora la conductividad en la dirección del grosor. En este momento, una gran mayoría de partículas conductoras se encuentran de manera deseable en la capa superficial del FRP. Las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] se dispersan en la capa superficial en una cantidad mayor que la de la capa interna del material preimpregnado también en la presente realización. Como resultado, también en el FRP obtenido mediante la laminación y el curado del material preimpregnado, las partículas conductoras se dispersan fácilmente en la capa de resina correspondiente a la capa superficial del material preimpregnado en lugar de la capa de fibra de refuerzo correspondiente a la capa interna del material preimpregnado.

En la presente realización, las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] tienen preferiblemente un diámetro de partícula promedio de menos de 10  $\mu\text{m}$ . Cuando el diámetro de partícula promedio es menor de 10  $\mu\text{m}$ , algunas de las partículas conductoras se dispersan de manera adecuada en la capa de fibra de refuerzo durante el moldeo, por tanto, la conductividad del FRP que va a obtenerse se mejora fácilmente. El diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras es más preferiblemente de 0,01  $\mu\text{m}$  o más.

En la presente realización, la composición de resina epoxídica [B] no contiene un agente de curado. Por tanto, la cantidad del agente de curado contenido en la composición de resina epoxídica [A] se ajusta y mezcla de manera apropiada en una cantidad suficiente para curar toda la resina epoxídica mezclada en la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B] dependiendo de las clases de la resina epoxídica y el agente de curado que van a usarse. Por ejemplo, en un caso en el que se usa un compuesto de diamina aromático como agente de curado, la cantidad del agente de curado es preferiblemente de 50 a 180 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la cantidad total de resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B]. Además, la cantidad del agente de curado contenido en la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente de 80 a 170 partes en masa, y más preferiblemente de 100 a 160 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica usada en la composición de resina epoxídica [A], desde el punto de vista de la estabilidad en almacenamiento.

En la presente realización, un agente de curado en una cantidad adecuada para curar toda la resina epoxídica contenida en el material preimpregnado está contenido en la composición de resina epoxídica [A]. Por tanto, en la composición de resina epoxídica [A], está contenida una composición de resina epoxídica en una cantidad mayor que la contenida en una composición de resina epoxídica habitual. Sin embargo, la composición de resina epoxídica [A] no está expuesta a un historial de calor excesivo que fomenta una reacción durante la producción del material preimpregnado, por tanto, puede suprimirse el curado de la composición de resina mediante una reacción de reticulación de la resina epoxídica. Además, un agente de curado para una resina epoxídica se localiza en el material preimpregnado, por tanto, la reacción de curado no avanza en la composición de resina epoxídica [B] en la que no está contenido un agente de curado. Por tanto, en el material preimpregnado de la presente invención, la pegajosidad y la propiedad de adaptación no disminuyen durante un largo periodo de tiempo.

Como la realización preferida adicional del material preimpregnado de la presente invención, se menciona un material preimpregnado en el que la composición de resina (I) se compone de una composición de resina epoxídica [B] en la que están contenidas partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 500 nm o

menos mediante un método de difracción láser. En la presente realización, la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [B] es preferiblemente una resina termoplástica soluble en resina epoxídica que tiene un peso molecular promedio en peso de 8000 a 40000.

5 En la presente realización, las partículas conductoras se dispersan en la capa superficial del material preimpregnado, y otras partículas conductoras finas que tienen un diámetro de partícula promedio de 500 nm o menos se dispersan en la capa interna del material preimpregnado. La composición de resina (I) que forma una capa interna en la presente invención contiene una resina termoplástica soluble en resina epoxídica, por tanto, la viscosidad es alta. Por tanto, las partículas conductoras en la capa superficial y las partículas conductoras en la capa interna apenas se mueven unas con respecto a otras. En el FRP preparado usando el material preimpregnado, un  
10 puente conductor está formado por las partículas conductoras, por tanto, se proporcionan una alta conductividad y resistencia al impacto en la dirección del grosor.

En la presente realización, la composición de resina epoxídica [B] contiene preferiblemente una resina termoplástica soluble en resina epoxídica que tiene un peso molecular promedio en peso de 8000 a 40000. La resina termoplástica soluble en resina epoxídica ajusta la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B], y mejora la resistencia al  
15 impacto del FRP que va a obtenerse. La cantidad de resina termoplástica soluble en resina epoxídica que tiene un peso molecular promedio en peso de 8000 a 40000 contenida en la composición de resina epoxídica [B] es preferiblemente una cantidad con la que la menor viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] es de 50 a 3000 poises.

La composición de resina epoxídica [B] que contiene una resina termoplástica soluble en resina epoxídica que tiene un peso molecular promedio en peso de 8000 a 40000 tiene una viscosidad adecuada, por tanto, la capa de fibra de refuerzo puede impregnarse suficientemente. Por otro lado, se impide que la composición de resina epoxídica [A] colocada sobre la capa superficial del material preimpregnado primario se hunda en la capa de fibra de refuerzo. Por tanto, las partículas conductoras finas contenidas en la composición de resina epoxídica [B] se dispersan en la capa de fibra de refuerzo y apenas difunden en la capa superficial.

25 Por otro lado, las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] permanecen en la capa superficial del material preimpregnado. Como resultado, en el material preimpregnado de la presente realización, el material preimpregnado tiene a su vez una excelente conductividad en la dirección del grosor, y además la excelente conductividad en el sentido del grosor también la presenta el FRP obtenido mediante la laminación y el curado del material preimpregnado.

30 En la presente realización, en la composición de resina epoxídica [B], se mezclan partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 500 nm o menos mediante un método de difracción láser (más adelante en el presente documento, también denominadas "partículas conductoras finas"). Además, también en la composición de resina epoxídica [A], se mezclan preferiblemente partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 500 nm o menos mediante un método de difracción láser. En el FRP que va a obtenerse mediante el  
35 curado del material preimpregnado, las partículas conductoras se dispersan uniformemente en la capa de resina y la capa de fibra de refuerzo, y sirven como puente conductor. Como resultado, se mejora la conductividad en la dirección del grosor del FRP. El diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras finas es más preferiblemente de 200 nm o menos, y de manera particularmente preferible de 100 nm o menos. El valor de límite inferior del diámetro de partícula promedio no está particularmente limitado, sin embargo, en general, es de 1 nm o más.  
40

La cantidad de mezclado de las partículas conductoras finas es de 0,2 a 20 partes en masa, y preferiblemente de 0,7 a 15 partes en masa, respectivamente, basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida respectivamente en las composiciones de resina epoxídica [A] y [B]. En un caso en el que la cantidad de mezclado es menor de 0,2 partes en masa, la conductividad en la dirección del grosor del FRP que va a obtenerse apenas mejora. Además, en un caso en el que la cantidad de mezclado supera las 20 partes en masa, puede haber un caso en el que la viscosidad de la composición de resina es significativamente alta y la propiedad de manipulación se deteriora.  
45

Además, en la presente realización, para conferir la conductividad al FRP que va a obtenerse mediante la laminación y el curado del material preimpregnado, en las composiciones de resina epoxídica [A] y/o [B], se mezclan preferiblemente partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 5 a 250  $\mu\text{m}$  mediante un método de difracción láser (más adelante en el presente documento, también denominadas "partículas conductoras gruesas"). En el FRP obtenido mediante la laminación y el curado del material preimpregnado, las partículas conductoras gruesas se localizan en la parte de capa intermedia entre las capas de fibra de refuerzo del material preimpregnado laminado, y desempeñan el papel de conectar eléctricamente las capas de fibra de refuerzo entre sí  
55 del material preimpregnado. Como resultado, se mejora la conductividad en la dirección del grosor del FRP. El diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras gruesas es más preferiblemente de 7 a 200  $\mu\text{m}$ .

La forma de la partícula conductora gruesa no está particularmente limitada, y puede ser una forma de una partícula esférica, una partícula no esférica o una partícula porosa. Desde el punto de vista de formar un puente conductor entre las capas de fibra de refuerzo, la partícula conductora gruesa tiene preferiblemente una gran relación de

aspecto. La relación de aspecto es preferiblemente de 5 o más, y más preferiblemente de 10 a 100 en promedio.

La cantidad de mezclado de las partículas conductoras gruesas es preferiblemente de 0,2 a 20 partes en masa, y más preferiblemente de 0,7 a 10 partes en masa, respectivamente, basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida respectivamente en las composiciones de resina epoxídica [A] y [B]. En un caso en el que la cantidad de mezclado es menor de 0,2 partes en masa, la conductividad en la dirección del grosor del FRP que va a obtenerse apenas mejora. Además, en un caso en el que la cantidad de mezclado supera las 20 partes en masa, puede haber un caso en el que la viscosidad de la composición de resina es significativamente alta y la propiedad de manipulación se deteriora.

En cuanto a la viscosidad preferida de la composición de resina epoxídica [A] en la presente realización, la viscosidad a 80°C obtenida a partir de una curva de temperatura-viscosidad medida usando un reómetro es de 100 a 5000 poises, y más preferiblemente la viscosidad a 80°C es de 200 a 2000 poises. Cuando la viscosidad es de 100 poises o más, se confiere una cohesión adecuada a la composición de resina epoxídica [A], y puede conferirse pegajosidad al material preimpregnado que va a obtenerse. Además, se impide que las partículas conductoras gruesas se desprendan del material preimpregnado, y el efecto de que las partículas conductoras gruesas se localicen y se mantengan en las proximidades de la superficie del material preimpregnado se vuelve alto. Como resultado, la conductividad en la dirección del grosor del FRP obtenido mediante el curado del material preimpregnado tiende a aumentar. Cuando la viscosidad supera los 5000 poises, la viscosidad de la composición de resina es extremadamente alta y la propiedad de manipulación del material preimpregnado tiende a deteriorarse.

Con el fin de obtener que la viscosidad de la composición de resina epoxídica [A] a 80°C sea de 100 a 5000 poises, la cantidad de mezclado de la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente de 5 a 50 partes en masa, y más preferiblemente de 15 a 40 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A].

El diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras finas mezcladas en la composición de resina epoxídica [A] es preferiblemente de 500 nm o menos, más preferiblemente de 20 a 300 nm, y de manera particularmente preferible de 20 a 100 nm. Cuanto menor sea el diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras finas, más fácil será la mejora de la conductividad del FRP que va a obtenerse, porque algunas de las partículas conductoras finas se dispersan de manera adecuada en la capa de fibra de refuerzo durante el moldeo.

### (3) Método de producción de material preimpregnado

El material preimpregnado de la presente invención se produce mediante el prensado con calor de un material preimpregnado primario obtenido mediante la impregnación con una composición de resina epoxídica [B] y una hoja de una composición de resina epoxídica [A] que es una capa superficial para integrarlos.

Las figuras 2(a) a 2(c) son dibujos explicativos que ilustran secuencialmente un procedimiento de producción del material preimpregnado de la presente invención. En primer lugar, sobre ambos lados en la dirección del grosor de la capa de fibra de refuerzo 12 que se compone de fibras de refuerzo 11, se laminan las hojas de resina [B] 13a y 13b que se componen de una composición de resina epoxídica [B], respectivamente (figura 2(a)). La capa de fibra de refuerzo 12 y las hojas de resina [B] 13a y 13b se prensan con calor usando un rodillo caliente o similar. Mediante el prensado con calor, la capa de fibra de refuerzo 12 se impregna con la composición de resina epoxídica [B], y se obtiene un material preimpregnado primario 10 (figura 2(b)). Después de eso, sobre ambos lados del material preimpregnado primario 10, se laminan hojas de resina [A] 15a y 15b que se componen de una composición de resina epoxídica [A], respectivamente (figura 2(c)). El material preimpregnado primario 10 y las hojas de resina [A] 15a y 15b se prensan con calor usando un rodillo caliente o similar. Mediante el prensado con calor, el material preimpregnado primario 10 y las hojas de resina [A] 15a y 15b se integran, y se obtiene el material preimpregnado 100 (figura 1) de la presente invención.

La figura 3 es un dibujo conceptual que ilustra un ejemplo de un procedimiento de producción del material preimpregnado de la presente invención. En la figura 3, 21 muestra una capa de fibra de refuerzo en la que se disponen en paralelo fibras tales como fibras de carbono, y discurre en la dirección de una flecha A. Sobre ambos lados, en la dirección del grosor de la capa de fibra de refuerzo 21, se laminan respectivamente las hojas de resina [B] 13a y 13b con papeles antiadherentes 14a y 14b, que se alimentan desde rollos de hoja 23a y 23b, respectivamente. La capa de fibra de refuerzo 21 y las hojas de resina [B] 13a y 13b se prensan con calor usando los rodillos calientes 27a y 27b a través de los papeles antiadherentes 14a y 14b. Mediante el prensado con calor, la capa de fibra de refuerzo 21 se impregna con la composición de resina de las hojas de resina [B] 13a y 13b, y se forma un material preimpregnado primario 10. Después de eso, los papeles antiadherentes 14a y 14b laminados sobre ambos lados del material preimpregnado primario 10 se devanan sobre los rodillos 24a y 24b, respectivamente, y se retiran del material preimpregnado primario 10. A continuación, sobre ambos lados del material preimpregnado primario 10 de los que se retiran los papeles antiadherentes, se laminan respectivamente las hojas de resina [A] 15a y 15b con papeles antiadherentes, que se alimentan desde los rollos de hoja 25a y 25b, respectivamente. El material preimpregnado primario 10 y las hojas de resina [A] 15a y 15b se prensan con calor usando los rodillos calientes 29a y 29b a través de los papeles antiadherentes. Mediante el prensado con calor, se forma un material preimpregnado 100 de la presente invención. El material preimpregnado 100 sobre cuyos dos

lados se adhieren papeles antiadherentes se devana sobre un rodillo 101.

(3-1) Producción de material preimpregnado primario

El material preimpregnado primario se produce mediante la impregnación de la capa de fibra de refuerzo con una composición de resina epoxídica [B]. Los ejemplos del método de impregnación incluyen un método en seco en el que la capa de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina que tiene una viscosidad reducida por el calentamiento. Se prefiere el método en seco porque el disolvente orgánico no permanece en comparación con un método en húmedo en el que la capa de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina disuelta en un disolvente orgánico, y luego se elimina el disolvente orgánico. A continuación en el presente documento, se describirá un método para producir un material preimpregnado mediante un método en seco.

(3-1-1) Producción de la composición de resina epoxídica [B]

La composición de resina epoxídica [B] puede producirse mediante el amasado de los componentes esenciales descritos anteriormente y los componentes opcionales. La temperatura de amasado se ajusta de manera apropiada teniendo en cuenta la viscosidad de la resina que va a mezclarse, las características de calor, la temperatura de curado y similares, sin embargo, es una temperatura de la temperatura de inicio del curado o menor, y preferiblemente de 50 a 120°C. El amasado puede realizarse en una fase, o en múltiples fases. Además, el orden de mezclado de cada uno de los componentes de la composición de resina epoxídica [B] no está limitado. En un caso en el que se usa una resina termoplástica soluble en resina epoxídica, la cantidad total o parte de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica se disuelve en una resina epoxídica por adelantado, y luego puede amasarse el material resultante. Además, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica puede mezclarse en una resina epoxídica como una partícula dispersa en un estado de polvo y similares. Como aparato mecánico de amasado, puede usarse uno conocido de manera convencional tal como un molino de cilindros, una mezcladora planetaria, una amasadora, una extrusora y una mezcladora Banbury.

(3-1-2) Impregnación de la composición de resina epoxídica [B]

Un método para impregnar una capa de fibra de refuerzo con una composición de resina epoxídica [B] no está particularmente limitado. Se describirá a continuación un método de impregnación particularmente preferido.

En primer lugar, se prepara una hoja de resina que se compone de una composición de resina epoxídica [B] (también denominada "hoja de resina [B]"). La hoja de resina puede prepararse mediante un método conocido. Por ejemplo, la hoja de resina puede prepararse mediante la colada sobre un soporte, tal como un papel antiadherente, y una hoja antiadherente, usando una recubridora de troquel, un aplicador, una recubridora de cilindro inverso, una recubridora de coma, una recubridora de cuchillas o similar. La temperatura de la resina en la hoja se establece de manera apropiada dependiendo de la composición o viscosidad de la resina.

La temperatura de procesamiento en las hojas de una composición de resina epoxídica [B] es, en general, preferiblemente de 70 a 160°C, y más preferiblemente de 75 a 140°C. En un caso en el que la temperatura de procesamiento es menor de 70°C, la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] es alta, por tanto, la capa de fibra de refuerzo apenas se impregna con la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que la temperatura de procesamiento supera los 160°C, la composición de resina epoxídica [B] se cura fácilmente y la propiedad de adaptación del material preimpregnado que va a obtenerse se deteriora fácilmente. En un caso en el que la composición de resina epoxídica [B] se forma en hojas, la formación de hojas se realiza en el menor tiempo posible. Por consiguiente, puede impedirse sustancialmente el curado de la composición de resina epoxídica [B].

El grosor de la hoja de resina [B] es preferiblemente de 2 a 500  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .

A continuación, la capa de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina epoxídica [B] en forma de hoja, que se ha obtenido anteriormente. La hoja de resina [B] se lamina sobre un lado o sobre ambos lados de la capa de fibra de refuerzo, y luego el material laminado se prensa con calor. Mediante el tratamiento de calentamiento a presión, la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] disminuye, y los huecos de la capa de fibra de refuerzo se impregnan con la composición de resina epoxídica [B].

La temperatura de calentamiento del tratamiento de impregnación puede ajustarse de forma apropiada teniendo en cuenta la viscosidad, la temperatura de curado y similares de la composición de resina epoxídica [B]. La temperatura de calentamiento es preferiblemente de 70 a 160°C, y más preferiblemente de 90 a 140°C. En un caso en el que la temperatura de impregnación es menor de 70°C, la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] es alta, por tanto, la capa de fibra de refuerzo apenas se impregna con la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que la temperatura de impregnación supera los 160°C, la composición de resina epoxídica [B] se cura fácilmente. Como resultado, la propiedad de adaptación del material preimpregnado que va a obtenerse disminuye fácilmente.

El tiempo para el tratamiento de impregnación es preferiblemente de 10 a 300 segundos.

La condición de presión del tratamiento de impregnación se ajusta de manera apropiada dependiendo de la composición o viscosidad de la composición de resina epoxídica [B], sin embargo, la presión de línea es

preferiblemente de 9,8 a 245 N/cm (de 1 a 25 kg/cm), y más preferiblemente de 19,6 a 147 N/cm (de 2 a 15 kg/cm). En un caso en el que la presión de línea es menor de 9,8 N/cm, la capa de fibra de refuerzo es difícil de impregnar suficientemente con la composición de resina epoxídica [B]. En un caso en el que la presión de línea supera los 245 N/cm, las fibras de refuerzo se dañan fácilmente.

- 5 El método del tratamiento de impregnación puede realizarse mediante un método conocido de manera convencional usando un rodillo caliente o similar. El tratamiento de impregnación puede realizarse una sola vez, o múltiples veces. Tal como se describió anteriormente, se produce el material preimpregnado primario en el que la capa de fibra de refuerzo ha sido impregnada con la composición de resina epoxídica [B].

(3-2) Producción de la composición de resina epoxídica [A]

- 10 La composición de resina epoxídica [A] puede producirse mediante el amasado de los componentes esenciales descritos anteriormente y los componentes opcionales. En cuanto al método de producción de la composición de resina epoxídica [A], la composición de resina epoxídica [A] puede producirse de la misma manera que en la composición de resina epoxídica [B] descrita anteriormente (3-1-1).

- 15 La composición de resina epoxídica [A] obtenida se procesa en forma de hoja para laminarla sobre la superficie del material preimpregnado primario en forma de hoja. En cuanto al método de procesamiento, puede usarse el mismo método que el de la hoja de resina [B], que se ha descrito anteriormente (3-1-2).

- 20 El grosor de la hoja de resina [A] es preferiblemente de 2 a 30  $\mu\text{m}$ , y de manera particularmente preferible de 5 a 20  $\mu\text{m}$ . En un caso en el que el grosor es menor de 2  $\mu\text{m}$ , disminuye la pegajosidad del material preimpregnado que va a obtenerse. En un caso en el que el grosor supera los 30  $\mu\text{m}$ , la propiedad de manipulación del material preimpregnado que va a obtenerse, y la precisión de moldeo del FRP que va a obtenerse disminuyen fácilmente.

(3-3) Laminación integral de material preimpregnado primario y hoja de resina [A]

La hoja de resina [A] se lamina al menos sobre una superficie del material preimpregnado primario, y el material resultante se prensa con calor, como resultado, se obtiene un material preimpregnado de la presente invención en el que se han integrado el material preimpregnado primario y la hoja de resina [A].

- 25 Sin embargo, la temperatura de calentamiento puede ajustarse de manera apropiada teniendo en cuenta la viscosidad, la temperatura de curado y similares de la composición de resina epoxídica [A], es preferiblemente de 50 a 90°C, y más preferiblemente de 60 a 80°C. En un caso en el que la temperatura de calentamiento es menor de 50°C, la viscosidad de la composición de resina epoxídica [A] es alta, y la estabilidad del procedimiento durante la producción del material preimpregnado puede verse afectada. En un caso en el que la temperatura de calentamiento supera los 90°C, se mezclan la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B] que constituyen el material preimpregnado primario, y avanza fácilmente una reacción de curado. Como resultado, en un caso en el que el material preimpregnado que va a obtenerse se almacena durante un largo periodo de tiempo, la pegajosidad y la propiedad de adaptación disminuyen fácilmente.

- 35 La condición de presión se ajusta de manera apropiada dependiendo de la composición o viscosidad de la composición de resina epoxídica [B], sin embargo, la presión de línea es preferiblemente de 0,98 a 98 N/cm (de 0,1 a 10 kg/cm), y más preferiblemente de 4,9 a 58,8 N/cm (de 0,5 a 6 kg/cm). En un caso en el que la presión de línea es menor de 0,98 N/cm, el material preimpregnado primario y la hoja de resina [A] no se unen suficientemente. En un caso en el que la presión de línea supera los 98 N/cm, la composición de resina epoxídica [A] se hunde en la composición de resina epoxídica [B] con la que se ha impregnado el material preimpregnado primario. En este caso, las partículas conductoras contenidas en la composición de resina epoxídica [A] difunden fácilmente en la composición de resina epoxídica [B], por tanto, la conductividad del FRP que va a obtenerse mediante el moldeo del material preimpregnado tiende a disminuir.

- 45 Según el método de producción descrito anteriormente, la composición de resina epoxídica [A] se integra sobre la superficie del material preimpregnado primario, y se forma la capa superficial del material preimpregnado de la presente invención.

Las partículas conductoras de la composición de resina epoxídica [B] se localizan en el exterior de la capa de fibra de refuerzo mediante prensado con calor.

- 50 La velocidad de producción del material preimpregnado no está particularmente limitada, sin embargo, es de 0,1 m/min o más, preferiblemente 1 m/min o más, y de manera particularmente preferible 5 m/min o más considerando la productividad, la eficiencia económica, y similares.

- 55 El presente material preimpregnado puede producirse no sólo mediante el método de producción descrito anteriormente, sino también, por ejemplo, mediante la laminación secuencial de la hoja de resina [B] y la hoja de resina [A] sobre un lado o sobre ambos lados en la dirección del grosor de la capa de fibra de refuerzo, y luego mediante el prensado con calor del material resultante en una sola fase. En este caso, el prensado con calor se realiza preferiblemente a una temperatura baja (de 50 a 90°C) para que no difunda el agente de curado contenido en

las composiciones de resina epoxídica [A] y/o [B].

En el presente material preimpregnado, pueden mezclarse un estabilizador, un agente antiadherente, una carga, un agente colorante, y similares, siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado.

(4) Método de uso del presente material preimpregnado

5 En el presente material preimpregnado, puede prepararse un FRP mediante el curado según una técnica conocida. Los ejemplos del método para preparar un FRP usando el presente material preimpregnado incluyen un método conocido de manera convencional, por ejemplo, un método que usa estratificación manual, encintado automático (ATL, *automatic tape lay-up*), colocación automática de fibra, embolsado a vacío, curado en autoclave, curado  
10 distinto a en autoclave, un procedimiento asistido por fluido, procedimiento asistido por presión, procedimiento con moldes coincidentes, curado a presión simple, curado en autoclave a presión o prensa de banda continua.

Por ejemplo, el presente material preimpregnado se lamina, el material resultante se presuriza a de 0,2 a 1,0 MPa en un autoclave, se calienta a de 150 a 204°C durante de 1 a 8 horas, como resultado, puede moldearse un FRP.

15 En el presente material preimpregnado, el agente de curado difunde en las composiciones de resina epoxídica [A] y [B] mediante el calentamiento durante la reacción de curado. Por consiguiente, las composiciones de resina epoxídica [A] y [B] se curan conjuntamente.

20 En el procedimiento de producción de un FRP, las partículas conductoras que existen en la capa superficial del material preimpregnado se dispersan con una distribución de concentración que disminuye gradualmente desde la capa superficial del material preimpregnado hasta la capa de resina en las proximidades de la superficie del material preimpregnado primario, y luego hacia la capa de fibra de refuerzo dentro del material preimpregnado primario mediante el flujo de la resina en el procedimiento de curado. Por tanto, en el FRP obtenido usando el material preimpregnado de la presente invención, las partículas conductoras existen en toda la dirección del grosor desde la superficie hasta la capa de fibra de refuerzo del FRP, como resultado, la conductividad se vuelve alta. Además, la conductividad en la dirección de la cara del FRP se asegura mediante fibras de refuerzo en un caso en el que las fibras de refuerzo tienen conductividad.

25 La conductividad del FRP que va a obtenerse usando el presente material preimpregnado es de 3,5 kΩ · cm o menos, y preferiblemente de 0,3 kΩ · cm o menos mediante la resistividad volumétrica según el método de medición descrito a continuación.

### Ejemplos

30 Más adelante en el presente documento, se describirá la presente invención con más detalle a modo de ejemplos, sin embargo, no debe interpretarse que la presente invención está limitada a los ejemplos. Los componentes y los métodos de ensayo usados en los presentes ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes.

[Componente]

(Fibra de refuerzo)

- 35 • Tenax (nombre comercial) IMS 65 E 23 24K 830tex: fabricado por TOHO TENAX Co., Ltd., una hebra de fibra de carbono, resistencia a la tracción: 5800 MPa (590 kgf/mm<sup>2</sup>), y módulo de elasticidad en tracción: 290 GPa (30 tf/mm<sup>2</sup>)

(Resina epoxídica)

- 40 • Araldite MY0510 (nombre comercial): fabricado por Huntsman Advanced Materials Co. Ltd., una resina epoxídica de tipo glicidilamina (grupo trifuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "MY0510")
- Araldite MY0600 (nombre comercial): fabricado por Huntsman Advanced Materials Co. Ltd., una resina epoxídica de tipo glicidilamina (grupo trifuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "MY0600")
- 45 • Araldite MY0610 (nombre comercial): fabricado por Huntsman Advanced Materials Co. Ltd., una resina epoxídica de tipo glicidilamina (grupo trifuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "MY0610")
- Araldite MY721 (nombre comercial): fabricado por Huntsman Advanced Materials Co. Ltd., una resina epoxídica de tipo glicidilamina (grupo tetrafuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "MY721")
- 50 • Araldite MY725 (nombre comercial): fabricado por Huntsman Advanced Materials Co. Ltd., una resina

epoxídica de tipo glicidilamina (grupo tetrafuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "MY725")

- 5 • Sumi Epoxy ELM100 (nombre comercial): fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., una resina epoxídica de tipo glicidilamina (grupo trifuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "ELM100")
- Epikote 154 (nombre comercial): fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, una resina epoxídica de tipo novolaca (grupo polifuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "jER154")
- Epikote 604 (nombre comercial): fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, una resina epoxídica tipo glicidilamina (grupo tetrafuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "jER604")
- 10 • Epikote 828 (nombre comercial): fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, una resina epoxídica de tipo glicidil éter (grupo bifuncional) (abreviado más adelante en el presente documento como "jER828")

(Resina termoplástica soluble en resina epoxídica)

- 15 • Virantage VW-10200RSFP (nombre comercial): fabricado por Solvay Specialty Polymers, polietersulfona que tiene un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$  y un peso molecular promedio en peso (Mw) de 45.000
- Virantage VW-10700RSFP (nombre comercial): fabricado por Solvay Specialty Polymers, polietersulfona que tiene un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$  y un peso molecular promedio en peso (Mw) de 22.000
- 20 • Virantage DAMS VW-30500 RP (nombre comercial): fabricado por Solvay Specialty Polymers, polisulfona que tiene un diámetro de partícula promedio de 100  $\mu\text{m}$  y un peso molecular promedio en peso (Mw) de 14.000
- Ultrason E2020P (nombre comercial): fabricado por BASF, polietersulfona que tiene un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$
- 25 • Ultem 1000-1000 (nombre comercial): fabricado por SABIC Innovative Plastics, polieterimida que tiene un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$
- UDEL (nombre comercial): fabricado por Solvay Specialty Polymers, polisulfona que tiene un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$
- PES-5003P (nombre comercial): fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., polietersulfona que tiene un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$

30 (Resina termoplástica insoluble en resina epoxídica)

- TR-55 (nombre comercial): fabricado por EMS-CHEMIE (Japan) Ltd., partículas de poliamida que tienen un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$
- TR-90 (nombre comercial): fabricado por EMS-CHEMIE (Japan) Ltd., partículas de poliamida que tienen un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$
- 35 • ORGASOL1002D NAT (nombre comercial): fabricado por Arkema Inc., partículas de poliamida que tienen un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$
- MX Nylon (nombre comercial): fabricado por MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC., partículas de poliamida que tienen un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$

(Agente de curado)

- 40 • 3,3'-Diaminodifenilsulfona: fabricada por NIHON GOSEI KAKO Co., Ltd., un agente de curado basado en amina aromática (abreviada más adelante en el presente documento como "3,3'-DDS")
- 4,4'-Diaminodifenilsulfona: fabricada por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd., un agente de curado basado en amina aromática (abreviada más adelante en el presente documento como "4,4'-DDS")

(Partícula conductora)

- EC1500 (nombre comercial): fabricado por Ito Graphite Co., Ltd., grafito expandido que tiene un diámetro de partícula promedio de 7  $\mu\text{m}$
- VGCF-H (nombre comercial): fabricado por SHOWA DENKO K.K., fibras de carbono crecidas en fase de vapor que tienen una relación de aspecto de 40 y un diámetro de partícula de 150 nm (valor de catálogo)
- 5 • #51-R (nombre comercial): fabricado por JX Nippon Mining & Metals Corporation, polvos de cobre que tienen un diámetro de partícula promedio de 20 a 35  $\mu\text{m}$  (valor de catálogo)
- Ketjenblack EC300J (nombre comercial): fabricado por Lion Corporation, negro de carbono conductor que tiene un diámetro de partícula promedio de 39,5 nm (valor de catálogo) (abreviado más adelante en el presente documento como “negro de carbono”)
- 10 • Polvo de plata superfino (diámetro de partícula promedio de 100 nm): fabricado por DOWA Electronics Materials Co., Ltd., el diámetro de partícula es un valor de catálogo (abreviado más adelante en el presente documento como “Ag de 100 nm”)
- Polvo secado de nanopartículas de plata (diámetro de partícula promedio de 20 nm): fabricado por DOWA Electronics Materials Co., Ltd., el diámetro de partícula es un valor de catálogo (abreviado más adelante en el presente documento como “Ag de 20 nm”)
- 15 • Dialead (nombre comercial): fabricado por Mitsubishi Plastics, Inc., fibras molidas de fibra de carbono basada en brea que tienen una relación de aspecto de 18 y un diámetro de partícula promedio de 200  $\mu\text{m}$  (valor de catálogo)
- GRANOC (nombre comercial): fabricado por Nippon Graphite Fiber Corporation, Ltd., fibras molidas de fibra de carbono basada en brea que tienen un diámetro de partícula de 100  $\mu\text{m}$  (valor de catálogo) y una relación de aspecto de 8
- 20 • EC1500 (nombre comercial): fabricado por Ito Graphite Co., Ltd., grafito expandido esférico que tiene un diámetro de partícula promedio de 7  $\mu\text{m}$  (abreviado más adelante en el presente documento como “grafito expandido”)
- 25 • 2L3 (nombre comercial) recubierto con el 10% de Ag: fabricado por Fukuda Metal Foil & POWDER Co., LTD., un diámetro de partícula promedio de 31  $\mu\text{m}$  (valor de catálogo), polvos de cobre recubiertos con plata en escamas (forma no esférica) (abreviado más adelante en el presente documento como “polvo de cobre”)

[Diámetro de partícula promedio]

- 30 Se midió la distribución de tamaño de partícula usando un analizador de tamaño de partícula del tipo de dispersión por difracción láser (método de micropistas) MT3300 fabricado por NIKKISO CO., LTD., y se estableció el diámetro de partícula del 50% ( $D_{50}$ ) como el diámetro de partícula promedio. Además, salvo que se indique lo contrario, el diámetro de partícula promedio en la presente invención significa un valor medido mediante el método.

[Relación de aspecto]

- 35 En cuanto a la relación de aspecto, usando un microscopio confocal HD100 fabricado por Nikon Corporation, se midieron el diámetro de partícula máximo (longitud de fibra en un caso de forma fibrosa) y el diámetro de partícula mínimo (diámetro de fibra en un caso de forma fibrosa) de cada partícula ( $n = 50$ ), y se estableció la razón (diámetro de partícula máximo/diámetro de partícula mínimo) como la relación de aspecto.

[Viscosidad]

- 40 Usando un reómetro ARES-RDA fabricado por Rheometrics, usando una placa paralela que tenía un diámetro de 25 mm, se ajustó el grosor de la composición de resina epoxídica entre las placas paralelas en 0,5 mm, luego se realizó la medición de la viscosidad hasta 180°C a una velocidad ascendente de 2°C/min en condiciones de una velocidad angular de 10 radianes/s, y se determinó la viscosidad a partir de la curva de temperatura-viscosidad.

[Resistencia a la compresión después de impacto (CAI, *compression after impact*)]

- 45 Se cortó el material preimpregnado obtenido en un cuadrado con lados de 360 mm, y se laminó el cuadrado para obtener un material laminado que tenía una estructura de laminación [+45/0/-45/90]<sub>3S</sub>. Usando un método de moldeo en autoclave a vacío habitual, se realizó el moldeo a una presión de 0,59 MPa y una condición de 180°C durante dos horas. Se cortó el material moldeado obtenido en un tamaño de 101,6 mm de anchura x 152,4 mm de longitud para obtener una probeta para el ensayo de resistencia a la compresión después de impacto (CAI). Usando la probeta, según la norma SACMA SRM 2R-94, se midió la resistencia a la compresión (CAI) después de que la probeta se
- 50

sometiera a un impacto de 30,5 J para dañarla. La velocidad de cruceta de una máquina de ensayos de compresión de probetas se estableció en 1,27 mm/min, y se realizó la medición con n = 5.

[Modo de tenacidad de fractura interlaminar I (Glc)]

5 Se cortó el material preimpregnado obtenido en un cuadrado con lados de 360 mm, y luego se laminó el cuadrado para preparar dos materiales laminados que se laminaron con 10 capas en una dirección a 0°. Para generar una grieta inicial, se intercaló una hoja antiadherente entre los dos materiales laminados, luego se combinaron ambos para obtener un material laminado preimpregnado que tenía una estructura de laminación [0]<sub>20</sub>. Usando un método de moldeo en autoclave a vacío habitual, se realizó el moldeo a una presión de 0,59 MPa y una condición de 180°C durante dos horas. Se cortó el material moldeado obtenido (FRP) en un tamaño de 12,7 mm de anchura x 304,8 mm de longitud para obtener una probeta del modo de tenacidad de fractura interlaminar I (Glc).

15 Usando un método de ensayo para la tenacidad a la fractura interlaminar de viga en voladizo doble (método DCB) como método de ensayo del Glc, se permitió que se generase una grieta previa (grieta inicial) de 12,7 mm desde la punta de la hoja antiadherente y luego se realizó un ensayo para fomentar el agrietamiento. Se terminó el ensayo cuando la longitud del agrietamiento fomentado alcanzó los 127 mm desde la punta de la grieta previa. La velocidad de cruceta de la máquina de ensayos de tracción de probetas se estableció en 12,7 mm/min, y se realizó la medición con n = 5.

Se midió la longitud del agrietamiento fomentado desde ambas caras de extremo de la probeta usando un microscopio, y se midieron la carga y el desplazamiento de la apertura de grieta para calcular el Glc.

[Modo de tenacidad de fractura interlaminar II (GIIc)]

20 Se cortó el material preimpregnado obtenido en un tamaño predeterminado, y luego se laminó la pieza cortada del material preimpregnado para preparar dos materiales laminados que se laminaron con 10 capas en una dirección a 0°. Para generar una grieta inicial, se intercaló una hoja antiadherente entre los dos materiales laminados, luego se combinaron ambos para obtener un material laminado preimpregnado que tenía una estructura de laminación [0]<sub>20</sub>. Usando un método de moldeo en autoclave a vacío habitual, se realizó el moldeo a una presión de 0,59 MPa y una condición de 180°C durante dos horas. Se cortó el material moldeado obtenido (material compuesto reforzado con fibra) en un tamaño de 12,7 mm de anchura x 304,8 mm de longitud para obtener una probeta del modo de tenacidad de fractura interlaminar II (GIIc). Usando la probeta, se realizó un ensayo de GIIc.

30 Como método de ensayo de GIIc, se realizó un ensayo ENF (*end notched flexure test*, ensayo de flexión con probeta entallada de extremo) en el que se aplica una carga de flexión en tres puntos. Se estableció la distancia entre los fulcros en 101,6 mm. Se colocó la probeta de manera que la punta de la hoja preparada mediante una hoja de PTFE que tenía un grosor de 25 μm estuviese a una distancia de 38,1 mm del fulcro, y se aplicó una carga de flexión sobre la probeta a una velocidad de 2,54 mm/min para generar una grieta inicial.

35 Después de eso, se colocó la probeta de manera que la punta de la grieta estuviese a una distancia de 25,4 mm del fulcro, y se aplicó una carga de flexión sobre la probeta a una velocidad de 12,7 mm/min para realizar el ensayo. De la misma manera, se realizó el ensayo tres veces, y se calculó el GIIc en cada ensayo a partir de la carrera de carga de cada ensayo de flexión, luego se calculó el valor promedio.

En la punta de la grieta, se realizó la medición desde ambas caras de extremo de la probeta usando un microscopio. Se realizó la medición del ensayo de GIIc mediante la probeta con n = 5.

[Resistividad volumétrica en la dirección Z]

40 En la presente invención, en cuanto a la conductividad del FRP, se midió la resistividad volumétrica en la dirección Z (dirección del grosor) usando un ohmímetro digital (AX-114N fabricado por ADEX). La resistividad volumétrica significa la resistencia específica del material dado. La resistividad volumétrica ρ en la dirección Z del material se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$\rho = RA / L$$

45 R: resistencia eléctrica (Ω) de la probeta uniforme de un material,

L: grosor (m) de la probeta, y

A: área de la sección transversal (m<sup>2</sup>) de la probeta.

50 En la presente invención, sólo se midió la resistencia volumétrica en la dirección Z (penetrando en el grosor del FRP). El grosor se tiene en cuenta en el cálculo generalmente, por tanto, el valor se convierte en resistividad "volumétrica" en todos los casos.

[Método de preparación de una probeta para medir la resistividad volumétrica en la dirección Z]

5 Se cortó el material preimpregnado, y se laminó el trozo cortado del material preimpregnado para obtener un material laminado que tenía una estructura de laminación [+45/0/-45/90]<sub>2s</sub>. Usando un método de moldeo en autoclave a vacío, se realizó el moldeo a una presión de 0,59 MPa y una condición de 180°C durante dos horas. Se cortó el material moldeado obtenido en un tamaño de 40 mm de anchura x 40 mm de largo, se realizó pulido sobre la superficie del material moldeado hasta que se expusieron las fibras de carbono usando un papel de lija, y finalmente se realizó el acabado de la superficie usando un papel de lija del n.º 2000 para obtener una probeta. Se intercaló la probeta obtenida entre electrodos que tenían, cada uno, un tamaño de 50 mm de anchura x 50 mm de longitud y sobre los que se había aplicado un dorado, se aplicó una carga de 0,06 MPa sobre la probeta y se midió el valor de resistencia en la dirección Z usando un ohmímetro digital para determinar la resistividad volumétrica a partir de la ecuación anterior.

[Absorción de agua]

15 Se cortó el material preimpregnado en un tamaño de 100 x 100 mm y se midió la masa (W1). Después de eso, se hundió el material preimpregnado en agua en un desecador. Se redujo la presión dentro del desecador hasta 10 kPa o menos para reemplazar el aire dentro del material preimpregnado por agua. Se sacó el material preimpregnado del agua, se eliminó el agua de la superficie y se midió la masa (W2) del material preimpregnado. Se calculó la absorción de agua a partir de estos valores medidos usando la siguiente ecuación:

$$\text{Absorción de agua (\%)} = [(W2 - W1) / W1] \times 100$$

W1: masa (g) de material preimpregnado, y

W2: masa (g) de material preimpregnado después de la absorción de agua.

20 [Estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente]

Se almacenó un material preimpregnado a una temperatura de 26,7°C y una humedad del 65% durante 10 días, y luego se cortó el material preimpregnado y se laminó el trozo cortado del material preimpregnado en un molde de metal para evaluar la estabilidad en almacenamiento. Se expresaron los resultados de la evaluación según el siguiente criterio (de O a X).

25 O: El material preimpregnado sigue suficientemente incluso al laminarse en un molde de metal, y muestra casi la misma propiedad de manipulación que inmediatamente después de la producción.

△: Avanza la reacción de curado de los productos preimpregnados, y la pegajosidad y propiedad de adaptación disminuyen, sin embargo, el material preimpregnado está a un nivel sin problemas para usarse incluso al laminarse en un molde de metal.

30 X: Avanza la reacción de curado de los productos preimpregnados, la pegajosidad y la propiedad de adaptación disminuyen significativamente, y el material preimpregnado se encuentra en un estado en el que la laminación en un molde de metal es difícil.

[Pegajosidad]

35 Se midió la pegajosidad del material preimpregnado mediante el siguiente método usando una máquina de ensayo de pegajosidad TAC-II (RHESCA CO., LTD.). En cuanto al método de ensayo, se colocó un material preimpregnado en una base de ensayo mantenida a 27°C, y se aplicó una carga inicial de 100 gf sobre el material preimpregnado mediante una sonda de pegajosidad con  $\phi$  5 mantenida a 27°C, y se determinó la carga máxima cuando se liberó la sonda de pegajosidad del material preimpregnado a una velocidad de ensayo de 10 mm/s.

40 Se realizó el ensayo con sonda de pegajosidad, respectivamente, para un material preimpregnado inmediatamente después de la producción, y para un material preimpregnado después del almacenamiento a una temperatura de 26,7°C y una humedad del 65% durante 10 días. Se expresaron los resultados de la evaluación según el siguiente criterio (de O a X).

O: La carga inmediatamente después de la producción es de 200 gf o más, y la retención de pegajosidad después del almacenamiento durante 10 días es del 50% o más a menos del 100%.

45 △: La carga inmediatamente después de la producción es de 200 gf o más, y la retención de pegajosidad después del almacenamiento durante 10 días es del 25% o más a menos del 50%.

X: La carga inmediatamente después de la producción es de 200 gf o más, y la retención de pegajosidad después del almacenamiento durante 10 días es del 0% o más a menos del 25%.

[Propiedad de adaptación]

50 Se evaluó la propiedad de adaptación del material preimpregnado mediante el siguiente ensayo según la norma ASTM D 1388. Se cortó un material preimpregnado en la dirección a 90° con respecto a la dirección a 0° de la fibra,

y se evaluó la propiedad de adaptación (rigidez a la flexión, mg\*cm) a un ángulo de inclinación de 41,5°. Se realizó la evaluación respectivamente para un material preimpregnado inmediatamente después de la producción, y para un material preimpregnado después del almacenamiento a una temperatura de 26,7°C y una humedad del 65% durante el periodo de tiempo predeterminado. Se expresaron los resultados de la evaluación según el siguiente criterio (de O a X).

O: La propiedad de adaptación incluso después del transcurso de 20 días sigue siendo la misma que inmediatamente después de la producción.

△: La propiedad de adaptación incluso después del transcurso de 10 días sigue siendo la misma que inmediatamente después de la producción. (Se observó ligeramente la disminución de la propiedad de adaptación a partir de los 10 días posteriores).

X: La propiedad de adaptación después del transcurso de 10 días es menor de la que se encuentra inmediatamente después de la producción, y el material preimpregnado está en un nivel con problemas para usarse.

[Ejemplos 1 y 2]

En las proporciones descritas en la tabla 1, se disolvió una resina termoplástica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron partículas conductoras y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [A].

En las proporciones descritas en la tabla 1, se disolvieron 10 partes en masa de Ultem 1000-1000 en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron la resina termoplástica restante y un agente de curado, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B].

Se recubrieron la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B], respectivamente sobre una película antiadherente usando una recubridora de película, y se obtuvieron una hoja de resina [A] y una hoja de resina [B] que tienen, cada una, el peso descrito en la tabla 1.

A continuación, se suministró la hebra de fibra de carbono mencionada anteriormente entre dos hojas de resina [B] y se dispuso uniformemente en una dirección [peso (190 g/m<sup>2</sup>)] para preparar la hebra de fibra de carbono en forma de hoja, y luego se presurizó el material resultante y se calentó a 130°C usando un rodillo para obtener un material preimpregnado primario.

A continuación, se suministró el material preimpregnado primario entre dos hojas de resina [A], y se presurizó y calentó a 70°C usando un rodillo, luego se devanó el material resultante sobre un rollo para obtener un material preimpregnado. El contenido de resina para todo el material preimpregnado fue del 35% en masa. En la tabla 1 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

En los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos 1 y 2, las partículas conductoras se dispersan sobre la superficie del material preimpregnado. Por tanto, la conductividad del FRP que va a prepararse mediante la laminación y el curado del material preimpregnado fue suficientemente alta.

[Ejemplos comparativos 1 y 2]

En las proporciones descritas en la tabla 1, se añadió un agente de curado a una resina epoxídica a 80°C, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos usando un agitador para preparar una composición de resina epoxídica [B]. Además, en la composición de resina epoxídica [B], no se añadió la resina termoplástica. Además, en las proporciones descritas en la tabla 1, se preparó la composición de resina epoxídica [A] de la misma manera que en el ejemplo 1. Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1, y en la tabla 1 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

No se añadió una resina termoplástica en la composición de resina epoxídica [B], por tanto, en los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos comparativos 1 y 2, las partículas conductoras se hundieron en la capa interna del material preimpregnado. Por tanto, en el FRP preparado mediante la laminación y el curado del material preimpregnado obtenido, la resistividad volumétrica fue mayor y la conductividad fue menor en comparación con las del ejemplo 1, incluso en el ejemplo comparativo 2, en el que se habían añadido partículas conductoras en la cantidad doble. Además, en los ejemplos comparativos 1 y 2, la resistencia al impacto y la tenacidad del FRP también fueron bajas.

Por otro lado, en los ejemplos 1 y 2, por la existencia de la resina termoplástica, la menor viscosidad de la composición de resina con la que se había impregnado el material preimpregnado primario fue mayor en comparación con la de los ejemplos comparativos 1 y 2. Por tanto, las partículas conductoras apenas se hundieron en la capa interna del material preimpregnado. Por tanto, en el FRP preparado mediante la laminación y el curado del material preimpregnado, las partículas conductoras permanecieron en gran medida en la capa de resina (derivada de la capa superficial del material preimpregnado y la capa de resina del material preimpregnado primario)

del FRP, y sirvieron como puente conductor entre las capas de fibra de refuerzo (derivadas de cada una de las capas de fibra de refuerzo del material laminado preimpregnado). Por tanto, en el FRP obtenido, la resistividad volumétrica en la dirección del grosor fue baja y la conductividad fue alta. Además, en los ejemplos 1 y 2, la resistencia al impacto y la tenacidad del FRP también fueron altas.

5 [Ejemplos 3 a 5]

Se produjo el material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que la resina termoplástica usada en la composición de resina epoxídica [A] y la resina termoplástica [B] se cambiaron tal como se describe en la tabla 1. En la tabla 1 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

10 Incluso en los ejemplos 3 a 5, en los que se cambió la clase de resina termoplástica, de la misma manera que en los ejemplos 1 y 2, la menor viscosidad de la composición de resina con la que se había impregnado el material preimpregnado primario que es una capa interna del material preimpregnado, fue mayor por la existencia de la resina termoplástica, en comparación con la de los ejemplos comparativos 1 y 2. Por tanto, las partículas conductoras apenas se hundieron en la capa interna del material preimpregnado. Por tanto, en el FRP preparado mediante la laminación y el curado del material preimpregnado, las partículas conductoras permanecieron en gran medida en la capa de resina del FRP y sirvieron como puente conductor entre las capas de fibra de refuerzo. Por tanto, en el FRP obtenido, la resistividad volumétrica en la dirección del grosor fue baja y la conductividad fue alta. Además, la resistencia al impacto y la tenacidad del FRP obtenido también fueron altas.

(Tabla 1)

| Composición de resina [partes en masa]   |  | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ej. Comp. 1 | Ej. Comp. 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|--|--|-----------|-----------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica   | 100       | 100       | 100         | 100         | 100       | 100       | 100       |
|  | Agente de curado   |           |           |             |             |           |           |           |
|  | Resina termoplástica                                       | 30        | 30        | 30          | 30          | 30        | 30        | 15        |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  | 7         | 14        | 7           | 14          | 7         | 7         | 7         |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ] | 10,2      | 10,2      | 10,2        | 10,2        | 10,2      | 10,2      | 10,2      |
|  |  | 35        | 35        | 35          | 35          | 35        | 35        | 35        |
|  | Resina epoxídica   |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  | 65        | 65        | 65          | 65          | 65        | 65        | 65        |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  | 65        | 65        | 65          | 65          | 65        | 65        | 65        |
|  |  | 30        | 30        |             |             | 30        |           | 15        |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] | Menor viscosidad de resina [poises]                        | 100       | 100       | <1          | <1          | 100       | 100       | 100       |
|  | Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ] | 40        | 40        | 40          | 40          | 40        | 40        | 40        |
|  |  | 1,1       | 2,0       | 1,1         | 2,0         | 1,1       | 1,1       | 1,1       |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
|  |  |           |           |             |             |           |           |           |
| Rendimiento de CFRP  |  |           |           |             |             |           |           |           |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                | 30   | 10        | 100       | 50          | 30          | 30        | 30        | 30        |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           | 230  | 230       | 140       | 140         | 220         | 230       | 230       | 230       |
| Glc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]              | 0,39   | 0,39      | 0,18      | 0,18        | 0,36        | 0,38      | 0,37      | 0,37      |
| Gllc (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ]            | 0,97   | 0,97      | 0,65      | 0,65        | 0,92        | 0,99      | 0,96      | 0,96      |

[Ejemplos 6 a 11]

- 5 En las proporciones descritas en la tabla 2, se disolvieron 10 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxídica (Utem 1000-1000) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante y una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica (TR-55), y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B]. Se preparó la composición de resina epoxídica [A] de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se cambió la cantidad de adición de las partículas conductoras. Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1, y en la tabla 2 se muestran los rendimientos del material preimpregnado obtenido.
- 10 En los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos 6 a 11, la propiedad de adaptación después de almacenarse el material preimpregnado a una temperatura de 26,7°C y una humedad del 65% durante 10 días se mantuvo sin cambios en comparación con la inmediatamente después de la producción, y la pegajosidad se mantuvo en el 50% o más, por tanto la estabilidad en almacenamiento fue excelente. Además, en el FRP obtenido, la resistividad volumétrica en la dirección del grosor fue baja y la conductividad fue alta. La resistencia al impacto y la tenacidad del FRP obtenidas también fueron altas.

[Ejemplo comparativo 3]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto en que no se añadieron las partículas conductoras a la composición de resina epoxídica [A]. En la tabla 2 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

20 [Ejemplos comparativos 4 y 5]

- 25 En cuanto a la composición de resina epoxídica [B], en las proporciones descritas en la tabla 2, se disolvieron 10 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxídica (Utem 1000-1000) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante, una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica (TR-55) y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar la composición de resina epoxídica [B]. Se disolvió una resina termoplástica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador para preparar una composición de resina epoxídica [A]. Además, en la composición de resina epoxídica [A], no se añadieron partículas conductoras. Después de eso, se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1, y en la tabla 2 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

[Ejemplo 12]

- 35 En las proporciones descritas en la tabla 2, se disolvieron 10 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxídica (Utem 1000-1000) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante, una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica (TR-55) y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B]. Se preparó la composición de resina epoxídica [A] de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que la cantidad de adición de las partículas conductoras se cambió a las proporciones descritas en la tabla 2. Después de eso, se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1, y en la tabla 2 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

40 En el ejemplo comparativo 3 en el que no se añadieron partículas conductoras, se distribuyó una resina termoplástica insoluble (TR-55) entre las capas de fibra de refuerzo del FRP, y se formó una capa aislante en la capa de resina del FRP. Por tanto, en el FRP obtenido, la resistividad volumétrica en la dirección del grosor fue alta y la conductividad fue baja.

- 45 Por otro lado, en los ejemplos 6 a 11, mediante la adición de partículas conductoras en la capa superficial del material preimpregnado, se dispersaron las partículas conductoras entre las capas de fibra de refuerzo (capa de resina) del FRP, y sirvieron como puente conductor en la dirección del grosor entre las capas de fibra de refuerzo. Como resultado, a pesar de la existencia de la resina termoplástica insoluble (TR-55) en la capa de resina, la resistividad volumétrica fue baja y la conductividad fue alta en el FRP obtenido.
- 50 En los ejemplos comparativos 4 y 5, en la capa interna del material preimpregnado, se añadieron partículas conductoras que son partículas sólidas finas en una gran cantidad (3 partes en masa y 6 partes en masa, respectivamente, basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B]), además de una resina termoplástica. Por tanto, aumentó la viscosidad de la composición de resina epoxídica [B] y se deterioró la propiedad de manipulación, por ejemplo, se deterioró la propiedad de impregnación de resina del material preimpregnado, y también disminuyó el valor de Glc del FRP obtenido.
- 55 En los ejemplos comparativos 4 y 5, la resistividad volumétrica fue mayor y la conductividad fue menor en comparación con los casos (ejemplos 9 y 10) en los que estaban contenidas partículas conductoras en una

composición de resina epoxídica [A] de modo que la proporción de las partículas conductoras con respecto a la totalidad de la resina de matriz fue del mismo grado.

5 En el ejemplo 12, se añadieron partículas conductoras en ambas composiciones de resina epoxídica [A] y [B]. Como resultado, la conductividad del FRP obtenido disminuyó ligeramente en comparación con el caso (ejemplo 9) en el que sólo se añadieron partículas conductoras a la composición de la resina epoxídica [A], de modo que la cantidad de adición a la totalidad de resina de matriz fue del mismo grado, sin embargo, fue suficientemente mayor en comparación con la de los ejemplos comparativos 4 y 5.

(Tabla 2)

| Composición de resina [partes en masa]               |  | Ejemplo 6        | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 | Ejemplo 10 | Ejemplo 11 | Ej. comp. 3 | Ej. comp. 4 | Ej. comp. 5 | Ej. comp. 12 |   |
|--|--|------------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------|---|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial) | Resina epoxídica   | 100              | 100       | 100       | 100       | 100        | 100        | 100         | 100         | 100         | 100          |   |
|  | Agente de curado   |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | MY0600           |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | 3,3-DDS          |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | Uitem1000-1000   | 30        | 30        | 30        | 30         | 30         | 30          | 30          | 30          | 30           |   |
|  |  | UDEL             |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | PES5003P         |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | TR-55            |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | Negro de carbono | 0,2       | 1         | 3         | 7          | 14         | 19,9        |             |             |              | 3 |
|  |  | VGCF             |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | Grafito expandido  |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | Polvo de cobre   |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 10,2             | 10,2      | 10,2      | 10,2      | 10,2       | 10,2       | 10,2        | 10,2        | 10,2        | 10,2         |   |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)     |  | 35               | 35        | 35        | 35        | 35         | 35         | 35          | 35          | 35          | 35           |   |
|  |  | MY0600           |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | MY0610           |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | MY0510           |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | ELM100           |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | MY721            | 65        | 65        | 65        | 65         | 65         | 65          | 65          | 65          | 65           |   |
|  |  | MY725            |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | JER828           |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  |  | 3,3-DDS          | 65        | 65        | 65        | 65         | 65         | 65          | 65          | 65          | 65           |   |
|  |  | Uitem1000-1000   | 32        | 32        | 32        | 32         | 32         | 32          | 32          | 32          | 32           |   |
|  | UDEL   |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | PES5003P   |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | TR-55  | 42               | 42        | 42        | 42        | 42         | 42         | 42          | 42          | 42          |              |   |
|  | TR-90  |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | Negro de carbono   |                  |           |           |           |            |            |             | 3           | 6           | 1,5          |   |
|  | VGCF   |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | Grafito expandido  |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | Polvo de cobre   |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | Menor viscosidad de resina [poises]  | 300              | 300       | 300       | 300       | 300        | 300        | 300         | 500         | 800         | 350          |   |
|  | Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 40               | 40        | 40        | 40        | 40         | 40         | 40          | 40          | 40          | 40           |   |
|  | Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] | 0,03             | 0,15      | 0,46      | 1,1       | 2,0        | 2,7        | 0           | 1,0         | 2,0         | 1,0          |   |
| Rendimiento de CFRP                                  |  |                  |           |           |           |            |            |             |             |             |              |   |
|  | Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                | 3000             | 2000      | 1000      | 300       | 100        | 40         | 4000        | 1500        | 1000        | 800          |   |
|  | CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           | 350              | 340       | 340       | 340       | 330        | 310        | 350         | 330         | 320         | 330          |   |
|  | GIC (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]              | 0,46             | 0,46      | 0,46      | 0,46      | 0,44       | 0,39       | 0,46        | 0,44        | 0,42        | 0,44         |   |
|  | GIIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ]            | 2,3              | 2,2       | 2,2       | 2,2       | 2,1        | 2,0        | 2,3         | 2,1         | 2,1         | 2,1          |   |

[Ejemplos 13 y 14]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto en que se cambió la clase de partículas conductoras de negro de carbono a VGCF y se cambió la cantidad de adición a la cantidad de adición descrita en la tabla 3. En la tabla 3 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

5 [Ejemplo comparativo 6]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo comparativo 4, excepto en que se cambió la clase de partículas conductoras de negro de carbono a VGCF. En la tabla 3 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

10 (Tabla 3)

| Composición de resina [partes en masa]   |                      |                   | Ejemplo 13 | Ejemplo 14 | Ej. comp. 6 |
|--|----------------------|-------------------|------------|------------|-------------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica     | MY0600            | 100        | 100        | 100         |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS           |            |            |             |
|  | Resina termoplástica | Ultem1000-1000    | 30         | 30         | 30          |
|  |                      | UDEL              |            |            |             |
|  |                      | PES5003P          |            |            |             |
|  |                      | TR-55             |            |            |             |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono  |            |            |             |
|  |                      | VGCF              | 7          | 14         |             |
|  |                      | Grafito expandido |            |            |             |
|  |                      | Polvo de cobre    |            |            |             |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      |                   | 10,2       | 10,2       | 10,2        |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | Resina epoxídica     | MY0600            | 35         | 35         | 35          |
|  |                      | MY0610            |            |            |             |
|  |                      | MY0510            |            |            |             |
|  |                      | ELM100            |            |            |             |
|  |                      | MY721             | 65         | 65         | 65          |
|  |                      | MY725             |            |            |             |
|  |                      | jER828            |            |            |             |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS           | 65         | 65         | 65          |
|  | Resina termoplástica | Ultem1000-1000    | 32         | 32         | 32          |
|  |                      | UDEL              |            |            |             |
|  |                      | PES5003P          |            |            |             |
|  |                      | TR-55             | 42         | 42         | 42          |
|  |                      | TR-90             |            |            |             |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono  |            |            |             |
|  |                      | VGCF              |            |            | 3           |
| Grafito expandido  |                      |                   |            |            |             |
| Polvo de cobre   |                      |                   |            |            |             |
| Menor viscosidad de resina [poises]  |                      |                   | 300        | 300        | 300         |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      |                   | 40         | 40         | 40          |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] |                      |                   | 1,1        | 2,0        | 1,0         |
| Rendimiento de CFRP  |                      |                   |            |            |             |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                |                      |                   | 2000       | 1000       | 3000        |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           |                      |                   | 345        | 340        | 345         |
| GIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]              |                      |                   | 0,51       | 0,49       | 0,49        |
| GIIC (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ]            |                      |                   | 2,3        | 2,2        | 2,3         |

[Ejemplos 15 y 16]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto en que se cambió la clase de partículas conductoras de negro de carbono a grafito expandido y se cambió la cantidad de adición a la cantidad de adición descrita en la tabla 4. En la tabla 4 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

15

[Ejemplo comparativo 7]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo comparativo 4, excepto en que se cambió la clase de partículas conductoras de negro de carbono a grafito expandido. En la tabla 4 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

5 (Tabla 4)

| Composición de resina [partes en masa]   |                      |                   | Ejemplo 15 | Ejemplo 14 | Ej. comp. 7 |
|--|----------------------|-------------------|------------|------------|-------------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica     | MY0600            | 100        | 100        | 100         |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS           |            |            |             |
|  | Resina termoplástica | Ultem1000-1000    | 30         | 30         | 30          |
|  |                      | UDEL              |            |            |             |
|  |                      | PES5003P          |            |            |             |
|  | Partícula conductora | TR-55             |            |            |             |
|  |                      | Negro de carbono  |            |            |             |
|  |                      | VGCF              | 7          | 14         |             |
|  |                      | Grafito expandido |            |            |             |
|  |                      | Polvo de cobre    |            |            |             |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      |                   | 10,2       | 10,2       | 10,2        |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | Resina epoxídica     | MY0600            | 35         | 35         | 35          |
|  |                      | MY0610            |            |            |             |
|  |                      | MY0510            |            |            |             |
|  |                      | ELM100            |            |            |             |
|  |                      | MY721             | 65         | 65         | 65          |
|  |                      | MY725             |            |            |             |
|  |                      | jER828            |            |            |             |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS           | 65         | 65         | 65          |
|  | Resina termoplástica | Ultem1000-1000    | 32         | 32         | 32          |
|  |                      | UDEL              |            |            |             |
|  |                      | PES5003P          |            |            |             |
|  |                      | TR-55             | 42         | 42         | 42          |
|  |                      | TR-90             |            |            |             |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono  |            |            |             |
|  |                      | VGCF              |            |            | 3           |
| Grafito expandido  |                      |                   |            |            |             |
| Polvo de cobre   |                      |                   |            |            |             |
| Menor viscosidad de resina [poises]  |                      |                   | 300        | 300        | 300         |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      |                   | 40         | 40         | 40          |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] |                      |                   | 1,1        | 2,0        | 1,0         |
| Rendimiento de CFRP  |                      |                   |            |            |             |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                |                      |                   | 2000       | 1000       | 3000        |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           |                      |                   | 340        | 330        | 330         |
| GIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]              |                      |                   | 0,40       | 0,37       | 0,39        |
| GIIC (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ]            |                      |                   | 2,2        | 2,0        | 2,2         |

[Ejemplos 17 y 18]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto en que se cambió la clase de partículas conductoras de negro de carbono a polvo de cobre y se cambió la cantidad de adición a la cantidad de adición descrita en la tabla 5. En la tabla 5 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

10 [Ejemplo comparativo 8]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo comparativo 4, excepto en que se cambió la clase de partículas conductoras de negro de carbono a polvo de cobre. En la tabla 5 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

(Tabla 5)

| Composición de resina [partes en masa]   |                      | Ejemplo 17       | Ejemplo 18 | Ej. comp. 8 |     |
|--|----------------------|------------------|------------|-------------|-----|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica     | MY0600           | 100        | 100         | 100 |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS          |            |             |     |
|  | Resina termoplástica | Ultem1000-1000   | 30         | 30          | 30  |
|  |                      | UDEL             |            |             |     |
|  |                      | PES5003P         |            |             |     |
|  |                      | TR-55            |            |             |     |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono |            |             |     |
|  |                      | VGCF             |            |             |     |
| Grafito expandido  |                      |                  |            |             |     |
| Polvo de cobre   |                      | 7                | 14         |             |     |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      | 10,2             | 10,2       | 10,2        |     |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | Resina epoxídica     | MY0600           | 35         | 35          | 35  |
|  |                      | MY0610           |            |             |     |
|  |                      | MY0510           |            |             |     |
|  |                      | ELM100           |            |             |     |
|  |                      | MY721            | 65         | 65          | 65  |
|  |                      | MY725            |            |             |     |
|  |                      | jER828           |            |             |     |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS          | 65         | 65          | 65  |
|  | Resina termoplástica | Ultem1000-1000   | 32         | 32          | 32  |
|  |                      | UDEL             |            |             |     |
|  |                      | PES5003P         |            |             |     |
|  |                      | TR-55            | 42         | 42          | 42  |
|  |                      | TR-90            |            |             |     |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono |            |             |     |
|  |                      | VGCF             |            |             |     |
| Grafito expandido  |                      |                  |            |             |     |
| Polvo de cobre   |                      |                  |            | 3           |     |
| Menor viscosidad de resina [poises]  |                      | 300              | 300        | 450         |     |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      | 40               | 40         | 40          |     |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] |                      | 1,1              | 2,0        | 1,0         |     |
| Rendimiento de CFRP  |                      |                  |            |             |     |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                |                      | 1000             | 500        | 2000        |     |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           |                      | 330              | 325        | 320         |     |
| GIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]              |                      | 0,49             | 0,47       | 0,49        |     |
| GIIC (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ]            |                      | 2,2              | 2,1        | 2,2         |     |

[Ejemplos 19 a 24]

- 5 Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que se cambió la clase de resina epoxídica de la composición de resina epoxídica [B]. En la tabla 6 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

(Tabla 6)

| Composición de resina [partes en masa]   |  | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 | Ejemplo 21 | Ejemplo 22 | Ejemplo 23 | Ejemplo 24 |
|--|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica   | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        |
|  | Agente de curado   |            |            |            |            |            |            |
|  | Resina termoplástica   |            |            |            |            |            |            |
|  | Partícula conductora   |            |            |            |            |            |            |
|  | Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       |
|  | Resina epoxídica   |            |            |            |            |            |            |
|  | Agente de curado   |            |            |            |            |            |            |
|  | Resina termoplástica   |            |            |            |            |            |            |
|  | Partícula conductora   |            |            |            |            |            |            |
|  | Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | Resina epoxídica   | 50         |            |            |            |            |            |
|  | Agente de curado   |            |            |            |            |            |            |
|  | Resina termoplástica   |            |            |            |            |            |            |
|  | Partícula conductora   |            |            |            |            |            |            |
|  | Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       |
|  | Resina epoxídica   |            |            |            |            |            |            |
|  | Agente de curado   |            |            |            |            |            |            |
|  | Resina termoplástica   |            |            |            |            |            |            |
|  | Partícula conductora   |            |            |            |            |            |            |
|  | Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] | Menor viscosidad de resina [poises]  | 200        | 200        | 150        | 100        | 400        | 100        |
|  | Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         |
|  | Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] | 1,1        | 1,1        | 1,1        | 1,1        | 1,1        | 1,1        |
|  | Rendimiento de CFRP  |            |            |            |            |            |            |
|  | Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                | 300        | 300        | 300        | 300        | 300        | 300        |
|  | CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           | 350        | 320        | 320        | 300        | 290        | 280        |
|  | Glc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]              | 0,46       | 0,40       | 0,40       | 0,37       | 0,33       | 0,32       |
|  | GIIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ]            | 2,2        | 2,0        | 2,0        | 1,9        | 1,8        | 1,8        |

[Ejemplo 25]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que la clase de resina termoplástica insoluble en resina epoxídica de la composición de resina epoxídica [B] se cambió de TR-55 a TR-90. En la tabla 7 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

5 [Ejemplo 26]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que se cambiaron las clases de resina epoxídica de la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B] de MY0600 y MY721 a MY0610 y MY725, respectivamente. En la tabla 7 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

10 [Ejemplo 27]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 12, excepto en que se cambiaron las clases de resina epoxídica de la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B] de MY0600 y MY721 a MY0610 y MY725, respectivamente, y además se cambió la cantidad de adición de las partículas conductoras finas. En la tabla 7 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

15 [Ejemplos 28 y 29]

En las proporciones descritas en la tabla 7, se disolvieron 10 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxídica (Uitem 1000-1000) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante y una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica (TR-55), y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B]. En las proporciones descritas en la tabla 7, se disolvieron 10 partes en masa de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica (Uitem1000-1000) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron partículas conductoras, un agente de curado, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante y una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [A]. Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1, y en la tabla 7 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

En los ejemplos 28 y 29, se añadió un agente de curado en una composición de resina epoxídica [A] que es una capa superficial del material preimpregnado, por tanto, disminuyeron las tasas de mantenimiento de la propiedad de adaptación y la pegajosidad del material preimpregnado obtenido, y disminuyó ligeramente la estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente en comparación con la de los ejemplos 6 a 11, sin embargo, la conductividad y la resistencia al impacto del FRP fueron suficientes.

[Ejemplos 30 y 31]

En las proporciones descritas en la tabla 7, se disolvieron 7 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxídica (Uitem 1000-1000) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante y una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B]. Además, en la composición de resina epoxídica [B], no se añadió un agente de curado. En las proporciones descritas en la tabla 7, se disolvió toda la resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [A]. Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1, y en la tabla 7 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

En los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos 30 y 31 en los que no se añadió un agente de curado a una composición de resina epoxídica [B], se dispersaron las partículas conductoras sobre la superficie del material preimpregnado como en los ejemplos 1 y 2. Por tanto, la conductividad fue suficientemente alta, y la resistencia al impacto y la tenacidad también fueron altas en el FRP preparado mediante la laminación y el curado del material preimpregnado obtenido. En los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos 30 y 31, la propiedad de adaptación y la pegajosidad fueron excelentes, y además, incluso después de almacenarse el material preimpregnado a una temperatura de 26,7°C y una humedad del 65% durante 10 días, la propiedad de adaptación se mantuvo sin cambios en comparación con la inmediatamente después de la producción, y la pegajosidad se mantuvo en el 50% o más, por tanto, la estabilidad en almacenamiento fue excelente.

(Tabla 7)

| Composición de resina [partes en masa]                                    |  | Ejemplo 25        | Ejemplo 26 | Ejemplo 27 | Ejemplo 28 | Ejemplo 29 | Ejemplo 30 | Ejemplo 31 |     |
|---|--|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                      | Resina epoxídica   | 100               |            |            | 100        |            | 100        | 100        |     |
|   | Agente de curado   |                   | 100        | 100        |            |            |            |            |     |
|   | Resina termoplástica   | 3,3-DDS           |            |            |            | 50         | 50         | 142        | 170 |
|   |  | Uitem1000-1000    | 30         | 30         | 30         | 25         | 25         | 15         | 7   |
|   | Partícula conductora   | UDEL              |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  | PES5003P          |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  | TR-55             |            |            |            | 30         | 30         |            |     |
|   |  | Negro de carbono  | 7          | 7          | 7          | 5          | 10         | 7          | 7   |
|   | Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | VGCF              |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  | Grafito expandido |            |            |            |            |            |            |     |
| Polvo de cobre  |  |                   |            |            |            |            |            |            |     |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                |  | 10,2              | 10,2       | 10,2       | 20         | 20         | 20,2       | 20,2       |     |
| Resina epoxídica  |  | MY0600            | 35         |            |            | 35         | 35         | 81         | 85  |
|   |  | MY0610            |            | 35         | 35         |            |            |            |     |
|   |  | MY0510            |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  | ELM100            |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  | MY721             | 65         |            |            | 65         | 65         | 19         | 15  |
|   |  | MY725             |            | 65         | 65         |            |            |            |     |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                          | IER828   |                   |            |            |            |            |            |            |     |
|   | Agente de curado   |                   | 65         | 65         | 50         | 50         |            |            |     |
|   | Resina termoplástica   | 3,3-DDS           | 65         | 65         | 65         | 25         | 25         | 39         | 33  |
|   |  | Uitem1000-1000    | 32         | 32         | 32         |            |            |            |     |
|   | Partícula conductora   | UDEL              |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  | PES5003P          |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  | TR-55             |            | 42         | 42         | 30         | 30         | 43         | 42  |
|   |  | TR-90             | 42         |            |            |            |            |            |     |
|   | Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] | Negro de carbono  |            |            | 3          |            |            |            |     |
|   |  | VGCF              |            |            |            |            |            |            |     |
| Grafito expandido   |  |                   |            |            |            |            |            |            |     |
| Polvo de cobre  |  |                   |            |            |            |            |            |            |     |
| Menor viscosidad de resina [poises]                                       |  | 300               | 200        | 350        | 200        | 200        | 500        | 400        |     |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                |  | 40                | 40         | 40         | 30,2       | 30,2       | 30         | 30         |     |
|   |  | 1,1               | 1,1        | 2,0        | 0,9        | 1,9        | 1,0        | 0,9        |     |
|   |  |                   |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  |                   |            |            |            |            |            |            |     |
|   |  |                   |            |            |            |            |            |            |     |
| Rendimiento de CFRP   |  |                   |            |            |            |            |            |            |     |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                     |  | 300               | 300        | 100        | 300        | 100        | 100        | 100        |     |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                |  | 345               | 340        | 330        | 330        | 320        | 340        | 330        |     |
| Glc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]   |  | 0,45              | 0,46       | 0,44       | 0,46       | 0,44       | 0,46       | 0,46       |     |
| Gllc (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ] |  | 2,1               | 2,2        | 2,1        | 2,2        | 2,1        | 2,2        | 2,2        |     |

[Ejemplos comparativos 9 a 11]

En las proporciones descritas en la tabla 8, se disolvieron 10 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxídica (Utem 1000-1000) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante, una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica (TR-55) y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica. Se recubrió la composición de resina epoxídica sobre una película antiadherente con el peso descrito en la tabla 8 usando una recubridora de película, y se obtuvo una hoja de resina. A continuación, se dispuso uniformemente la hebra de fibra de carbono mencionada anteriormente en una dirección [peso (190 g/m<sup>2</sup>)] y se suministró entre dos hojas de resina, y se presurizó y se calentó a 130°C usando un rodillo, luego se devanó el material resultante en un rollo para obtener un material preimpregnado. El contenido de la composición de resina con respecto a todo el material preimpregnado fue del 35% en masa. En la tabla 8 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

En los ejemplos comparativos 9 a 11, se añadieron una resina termoplástica, partículas conductoras que son partículas sólidas finas y una resina epoxídica, en una gran cantidad, por tanto, la viscosidad de la composición de resina aumentó. Por tanto, se deterioró la propiedad de manipulación, por ejemplo, se deterioró la propiedad de impregnación de resina del material preimpregnado. Además, el valor de Glc del FRP obtenido también fue bajo.

Además, los materiales preimpregnados de los ejemplos comparativos 9 a 11 fueron difíciles de usar debido a que la estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente, la capacidad de retención de pegajosidad y la propiedad de adaptación se deterioraron significativamente por la reacción de curado de una resina epoxídica de tipo glicidilamina trifuncional y 3,3'-DDS.

Además, en los ejemplos comparativos 9 a 11, se mezclaron las partículas conductoras por todo el material preimpregnado. Por tanto, el contenido de las partículas conductoras hundidas en la capa de fibra de refuerzo fue mayor en comparación con los casos (ejemplos 9 y 10) en los que la proporción de partículas conductoras con respecto a la totalidad de resina de matriz fue del mismo grado, y las partículas conductoras sólo estaban contenidas en la capa superficial del material preimpregnado. Por tanto, en el FRP preparado mediante la laminación y el curado del material preimpregnado, disminuyó el contenido de las partículas conductoras que conectaban las capas de fibra de refuerzo entre sí. Por tanto, en los ejemplos comparativos 9 a 11, el valor de la resistividad volumétrica aumentó en comparación con el de los ejemplos 9 y 10, en los que sólo se añadieron partículas conductoras en la capa superficial del material preimpregnado.

(Tabla 8)

| Composición de resina [partes en masa]   |                      |                  | Ej. comp. 9 | Ej. comp. 10 | Ej. comp. 11 |
|--|----------------------|------------------|-------------|--------------|--------------|
| Composición de resina  | Resina epoxídica     | MY0600           | 100         | 100          | 50           |
|  |                      | MY0610           |             |              |              |
|  |                      | MY0510           |             |              |              |
|  |                      | ELM100           |             |              |              |
|  |                      | MY721            |             |              | 50           |
|  |                      | MY725            |             |              |              |
|  |                      | jER828           |             |              |              |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS          | 52          | 52           | 50           |
|  | Resina termoplástica | Utem1000-1000    | 31          | 31           | 30           |
|  |                      | UDEL             |             |              |              |
|  |                      | PES5003P         |             |              |              |
|  |                      | TR-55            | 32          | 32           | 32           |
|  |                      | TR-90            |             |              |              |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono | 2,2         | 4,5          | 2,2          |
|  |                      | VGCF             |             |              |              |
| Grafito expandido  |                      |                  |             |              |              |
| Polvo de cobre   |                      |                  |             |              |              |
| Menor viscosidad de resina [poises]  |                      | 1000             | 1500        | 1000         |              |
| Peso de hoja de resina sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                             |                      | 50,2             | 50,2        | 50,2         |              |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] |                      |                  | 1,1         | 2,0          | 1,0          |
| <b>Rendimiento de CFRP</b>   |                      |                  |             |              |              |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                |                      |                  | 1000        | 500          | 1000         |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           |                      |                  | 350         | 330          | 320          |
| Glc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]              |                      |                  | 0,44        | 0,42         | 0,39         |
| GIIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ]            |                      |                  | 2,3         | 2,1          | 1,8          |

[Ejemplos 32 y 33]

En las proporciones descritas en la tabla 9, se disolvió una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron partículas conductoras y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [A]. En las proporciones descritas en la tabla 9, se disolvieron 10 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante, partículas conductoras, un agente de curado y una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B]. Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 1, y en la tabla 9 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

En los materiales preimpregnados de los ejemplos 32 y 33, por la existencia de partículas conductoras que tienen un gran diámetro de partícula sobre la superficie del material preimpregnado primario, se dispersaron las partículas conductoras en la capa superficial del material preimpregnado. Por consiguiente, se dispersaron las partículas conductoras en la capa de resina del FRP y sirvieron como puente conductor entre las capas de fibra de refuerzo del FRP, como resultado, la conductividad mejoró.

(Tabla 9)

| Composición de resina [partes en masa]   |                      | Ejemplo 32        | Ejemplo 33 |    |
|--|----------------------|-------------------|------------|----|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica     | MY0600            | 50         | 50 |
|  |                      | ELM100            | 50         | 50 |
|  |                      | MY721             |            |    |
|  |                      | ¡ER828            |            |    |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS           |            |    |
|  |                      | 4,4-DDS           |            |    |
|  | Resina termoplástica | VW-10200RSFP      | 30         | 30 |
|  |                      | Ultrason E2020P   |            |    |
|  |                      | Ultem1000-1000    |            |    |
|  |                      | ORGASOL1002D NAT  |            |    |
|  | Partícula conductora | MX Nylon          |            |    |
|  |                      | Dialead           |            |    |
|  |                      | GRANOC            |            |    |
|  |                      | Grafito expandido |            |    |
|  | Negro de carbono     | 7                 | 7          |    |
|  | VGCF                 |                   |            |    |
| Viscosidad de resina a 80°C [poises]   |                      | 1500              | 1500       |    |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m²]  |                      | 10,2              | 10,2       |    |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | Resina epoxídica     | MY0600            | 20         | 20 |
|  |                      | ELM100            | 15         | 15 |
|  |                      | MY721             | 65         | 65 |
|  |                      | ¡ER828            |            |    |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS           | 65         | 65 |
|  |                      | 4,4-DDS           |            |    |
|  | Resina termoplástica | VW-10200RSFP      | 32         | 32 |
|  |                      | Ultrason E2020P   |            |    |
|  |                      | Ultem1000-1000    |            |    |
|  |                      | ORGASOL1002D NAT  | 42         | 42 |
|  | Partícula conductora | MX Nylon          |            |    |
|  |                      | Dialead           | 6          | 14 |
|  |                      | GRANOC            |            |    |
|  |                      | Grafito expandido |            |    |
|  | Negro de carbono     |                   |            |    |
|  | VGCF                 |                   |            |    |
| Menor viscosidad de resina [poises]  |                      | 250               | 800        |    |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m²]  |                      | 40                | 40         |    |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] |                      | 3,0               | 5,5        |    |
| Rendimiento de CFRP  |                      |                   |            |    |

|  |      |      |
|--|------|------|
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                    | 70   | 40   |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]               | 300  | 290  |
| Glc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [ $\text{kJ/m}^2$ ]   | 0,42 | 0,41 |
| GIIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [ $\text{kJ/m}^2$ ] | 2,1  | 2,0  |

[Ejemplos comparativos 12 a 15]

5 En las proporciones descritas en la tabla 10, se disolvieron 10 partes en masa de una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador. Después de eso, se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante, una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica y partículas conductoras, y se mezcló el resultado durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica. Se recubrió la composición de resina epoxídica sobre una película antiadherente con el peso descrito en la tabla 10 usando una recubridora de película, y se obtuvo una hoja de resina.

10 A continuación, se dispuso uniformemente la hebra de fibra de carbono mencionada anteriormente en una dirección [peso (190  $\text{g/m}^2$ )] y se suministró entre dos hojas de resina, y se presurizó y se calentó a 130°C usando un rodillo, luego se devanó el material resultante sobre un rollo para obtener un material preimpregnado. El contenido de la composición de resina con respecto a todo el material preimpregnado fue del 35% en masa. En la tabla 10 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

15 En los ejemplos comparativos 12 a 15, se añadieron partículas conductoras en una gran cantidad de 10 a 20 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica, además de una resina termoplástica, como resultado, la viscosidad de la composición de resina aumentó. Por tanto, se deterioró la propiedad de manipulación, por ejemplo, se deterioró la propiedad de impregnación de resina del material preimpregnado. Además, el valor de Glc del FRP obtenido también fue bajo.

20 Además, los materiales preimpregnados de los ejemplos comparativos 12 a 15 fueron difíciles de usar debido a que se deterioraron significativamente la estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente, la capacidad de retención de pegajosidad y la propiedad de adaptación por la reacción de curado de una resina epoxídica de tipo glicidilamina trifuncional y 3,3'-DDS.

(Tabla 10)

| Composición de resina [partes en masa]   |   |                   | Ej. comp. 12 | Ej. comp. 13 | Ej. comp. 14 | Ej. comp. 15 |
|--|---|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Composición de resina  | Resina epoxídica  | MY0600            | 26           | 26           | 26           | 26           |
|  |   | ELM100            | 22           | 22           | 22           | 22           |
|  |   | MY721             | 52           | 52           | 52           | 52           |
|  |   | IER828            |              |              |              |              |
|  | Agente de curado  | 3,3-DDS           | 52           | 52           | 52           | 52           |
|  |   | 4,4-DDS           |              |              |              |              |
|  | Resina termoplástica                                    | VW-10200RSFP      | 31           | 31           | 31           | 31           |
|  |   | Ultrason E2020P   |              |              |              |              |
|  |   | Ultem1000-1000    |              |              |              |              |
|  |   | ORGASOL1002D NAT  | 32           | 32           | 32           | 32           |
|  | Partícula conductora                                    | MX Nylon          |              |              |              |              |
|  |   | Dialead           | 10           | 20           |              |              |
|  |   | GRANOC            |              |              | 10           | 20           |
|  |   | Grafito expandido |              |              |              |              |
|  |   | Negro de carbono  |              |              |              |              |
|  | VGCF  |                   |              |              |              |              |
|  | Menor viscosidad de resina [poises]                     | 400               | 800          | 400          | 800          |              |
|  | Peso de hoja de resina sobre un lado [ $\text{g/m}^2$ ] | 50,2              | 50,2         | 50,2         | 50,2         |              |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] |   |                   | 1,0          | 2,0          | 1,0          | 2,0          |
| Rendimiento de CFRP  |   |                   |              |              |              |              |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                |   |                   | 200          | 100          | 200          | 100          |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           |   |                   | 340          | 330          | 280          | 270          |
| Glc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [ $\text{kJ/m}^2$ ]               |   |                   | 0,44         | 0,42         | 0,385        | 0,32         |
| GIIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [ $\text{kJ/m}^2$ ]             |   |                   | 2,28         | 2,1          | 2,0          | 1,9          |

[Ejemplos 34 y 35]

5 En las proporciones descritas en la tabla 11, se disolvió una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [A]. En las proporciones descritas en la tabla 11, se disolvió una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadió una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B].

10 Se recubrieron la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B], respectivamente sobre una película antiadherente usando una recubridora de película, y se obtuvieron una hoja de resina [A] y una hoja de resina [B] que tenían, cada una, el peso descrito en la tabla 11,.

15 A continuación, se suministró la hebra de fibra de carbono mencionada anteriormente entre dos hojas de resina [B] y se dispuso uniformemente en una dirección [peso (190 g/m<sup>2</sup>)] para preparar la hebra de fibra de carbono en forma de hoja, y luego se presurizó el material resultante y se calentó a 140°C usando un rodillo para obtener un material preimpregnado primario.

Se suministró el material preimpregnado primario obtenido entre dos hojas de resina [A], y se presurizó y calentó a 70°C usando un rodillo, luego se devanó el material resultante sobre un rollo para obtener un material preimpregnado. El contenido de la composición de resina con respecto a todo el material preimpregnado fue del 35% en masa. En la tabla 11 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

20

(Tabla 11)

| Composición de resina [partes en masa]                     |                      |                  | Ejemplo 34 | Ejemplo 35 |
|--|----------------------|------------------|------------|------------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)       | Resina epoxídica     | MY0600           | 100        | 100        |
|  |                      | MY0510           |            |            |
|  |                      | ELM100           |            |            |
|  |                      | MY721            |            |            |
|  |                      | jER828           |            |            |
|  |                      | jER154           |            |            |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS          | 140        | 140        |
|  |                      | 4,4-DDS          |            |            |
|  | Resina termoplástica | VW-10200RSFP     |            |            |
|  |                      | VW-10700RSFP     |            |            |
|  |                      | VW-30500RP       | 25         | 25         |
|  |                      | TR-55            |            |            |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono | 3,5        | 7          |
|  |                      | VGCF             |            |            |
| Dialead  |                      |                  |            |            |
| GRANOC   |                      |                  |            |            |
| Menor viscosidad de resina [poises]                        |                      | 1800             | 4500       |            |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ] |                      | 20,2             | 20,2       |            |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)           | Resina epoxídica     | MY0600           | 50         | 50         |
|  |                      | MY0510           |            |            |
|  |                      | ELM100           |            |            |
|  |                      | MY721            | 50         | 50         |
|  |                      | jER828           |            |            |
|  |                      | jER154           |            |            |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS          |            |            |
|  |                      | 4,4-DDS          |            |            |
|  | Resina termoplástica | VW-10200RSFP     |            |            |
|  |                      | VW-10700RSFP     |            |            |
|  |                      | VW-30500RP       | 35         | 35         |
|  |                      | TR-55            | 50         | 50         |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono |            |            |
|  |                      | VGCF             |            |            |
| Dialead  |                      |                  |            |            |
| GRANOC   |                      |                  |            |            |
| Viscosidad de resina a 80°C [poises]                       |                      | 300              | 300        |            |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ] |                      | 30               | 30         |            |

|  |     |     |
|--|-----|-----|
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] | 0,5 | 1,0 |
| Rendimiento de material preimpregnado  |     |     |
| Absorción de agua [%]  | 3   | 3   |
| Estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente [O, Δ, X]                       | O   | O   |
| Capacidad de retención de pegajosidad [O, Δ, X]                                      | O   | O   |
| Propiedad de adaptación [O, Δ, X]  | O   | O   |
| Rendimiento de CFRP  |     |     |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                | 300 | 150 |

[Ejemplos 36 a 40]

5 En las proporciones descritas en la tabla 12, se disolvió una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [A]. En las proporciones descritas en la tabla 12, se disolvió una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B].

10 A continuación, se suministró la hebra de fibra de carbono mencionada anteriormente entre dos hojas de resina [B] y se dispuso uniformemente en una dirección [peso (190 g/m<sup>2</sup>)] para preparar la hebra de fibra de carbono en forma de hoja, y luego se presurizó el material resultante y se calentó a 140°C usando un rodillo para obtener un material preimpregnado primario.

15 A continuación, se suministró el material preimpregnado primario entre dos hojas de resina [A], y se presurizó y calentó a 70°C usando un rodillo, luego se devanó el material resultante sobre un rollo para obtener un material preimpregnado. El contenido de la composición de resina con respecto a todo el material preimpregnado fue del 35% en masa. En la tabla 12 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

20 En los ejemplos 36 a 40, en la composición de resina epoxídica [A] que constituye la capa superficial del material preimpregnado y la composición de resina epoxídica [B] que constituye la capa interna del material preimpregnado, se añadieron partículas conductoras. En la composición de resina epoxídica [B], se añadieron Dialead que son partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10  $\mu\text{m}$  o más y negro de carbono que son partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 5  $\mu\text{m}$  o menos.

25 El Dialead que son partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10  $\mu\text{m}$  o más apenas se introduce en la capa de fibra de refuerzo en un procedimiento en el que la capa de fibra de refuerzo se impregna con una composición de resina epoxídica [B], y permaneció sobre la superficie del material preimpregnado. Por otro lado, el negro de carbono que son partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 5  $\mu\text{m}$  o menos entró en la capa de fibra de refuerzo y difundió.

30 Como resultado, en los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos 36 a 40, se dispersaron partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 a 200  $\mu\text{m}$  derivadas de la composición de resina epoxídica [B] y partículas conductoras derivadas de la composición de resina epoxídica [A], en las proximidades de la capa de fibra de refuerzo.

35 Además, en los materiales preimpregnados de los ejemplos 36 a 40, durante el moldeo, se dispersaron partículas conductoras que tienen un gran diámetro de partícula entre las capas de fibra de refuerzo que son adyacentes entre sí (entre capas), por otra parte, también se dispersaron partículas conductoras que tienen un pequeño diámetro de partícula entre las capas de fibra de refuerzo y en la capa de fibra de refuerzo. Por consiguiente, las partículas conductoras sirvieron como puente conductor respectivamente entre las capas de fibra de refuerzo y en la capa de fibra de refuerzo del FRP, y la conductividad del FRP en la dirección del grosor pudo mejorarse adicionalmente.

40 Además, no estaba contenido un agente de curado en la capa interna del material preimpregnado, por tanto, la propiedad de manipulación y la estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente del material preimpregnado fueron favorables.

[Ejemplo 41]

45 En las proporciones descritas en la tabla 12, se disolvieron 10 partes en masa de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica (VW-10200RSFP) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante, una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica y partículas conductoras, y se mezcló el material

5 resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [A]. En las proporciones descritas en la tabla 12, se disolvieron 10 partes en masa de la resina termoplástica soluble en resina epoxídica (VW-10200RSFP) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante, una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B]. Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 36, y en la tabla 12 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

10 En el ejemplo 41, se usó polietersulfona con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 40000 o más como resina termoplástica soluble en resina epoxídica, por tanto, se aumentó la viscosidad de cada una de la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B] obtenidas.

(Tabla 12)

| Composición de resina [partes en masa]   |                  | Ejemplo 36 | Ejemplo 37 | Ejemplo 38 | Ejemplo 39 | Ejemplo 40 | Ejemplo 41 |
|--|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | MY0600           |            |            |            |            |            |            |
|  | MY0510           |            |            |            |            |            |            |
|  | ELM100           |            |            |            |            |            |            |
|  | MY721            | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        |
|  | JER828           |            |            |            |            |            |            |
|  | JER154           |            |            |            |            |            |            |
|  | 3,3-DDS          | 140        | 140        | 140        | 140        | 140        | 140        |
|  | 4,4-DDS          |            |            |            |            |            |            |
|  | VW-10200RSFP     |            |            |            |            |            | 25         |
|  | VW-10700RSFP     |            |            |            |            |            |            |
|  | VW-30500RP       | 25         | 25         | 25         | 25         | 25         |            |
|  | TR-55            |            |            |            |            |            |            |
|  | Negro de carbono | 1          | 2          | 2,5        | 3          | 3          | 1          |
| VGCF   |                  |            |            |            |            |            |            |
| Dialead  |                  |            |            |            |            |            |            |
| GRANOC   |                  |            |            |            |            |            |            |
| Menor viscosidad de resina [poises]  | 1000             | 1500       | 2000       | 3000       | 3000       | 3000       |            |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 20,2             | 20,2       | 20,2       | 20,2       | 20,2       | 20,2       |            |
| MY0600   | 100              | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        |            |
| MY0510   |                  |            |            |            |            |            |            |
| ELM100   |                  |            |            |            |            |            |            |
| MY721  |                  |            |            |            |            |            |            |
| JER828   |                  |            |            |            |            |            |            |
| JER154   |                  |            |            |            |            |            |            |
| 3,3-DDS  |                  |            |            |            |            |            |            |
| 4,4-DDS  |                  |            |            |            |            |            |            |
| VW-10200RSFP   |                  |            |            |            |            | 35         |            |
| VW-10700RSFP   |                  |            |            |            |            |            |            |
| VW-30500RP   | 35               | 35         | 35         | 35         | 35         | 35         |            |
| TR-55  | 50               | 52         | 55         | 57         | 59         | 50         |            |
| Negro de carbono   | 1,5              | 3          | 5          | 7          | 9          | 1,5        |            |
| VGCF   |                  |            |            |            |            |            |            |
| Dialead  | 1,5              | 3          | 5          | 7          | 9          | 1,5        |            |
| GRANOC   |                  |            |            |            |            |            |            |
| Viscosidad de resina a 80°C [poises]   | 300              | 500        | 1000       | 2000       | 3000       | 3000       |            |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 30               | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         |            |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] | 1,1              | 2,2        | 3,4        | 4,5        | 5,6        | 1,1        |            |

| Rendimiento de material preimpregnado                                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Absorción de agua [%]   | 5    | 5    | 5    | 5    | 7    | 9    | 9    | 9    | 9    |
| Estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente [O, Δ, X]            | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    |
| Capacidad de retención de pegajosidad [O, Δ, X]                           | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    |
| Propiedad de adaptación [O, Δ, X]   | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    | O    |
| Rendimiento de CFRP   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                     | 100  | 50   | 20   | 20   | 10   | 5    | 5    | 100  | 100  |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                | 350  | 330  | 315  | 315  | 310  | 300  | 300  | 350  | 350  |
| GIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]   | 0,47 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,44 | 0,43 | 0,43 | 0,47 | 0,47 |
| GIIC (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ] | 2,3  | 2,25 | 2,2  | 2,2  | 2,2  | 2,2  | 2,2  | 2,3  | 2,3  |

[Ejemplos 42 a 46]

5 Se obtuvo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 36, excepto en que se cambiaron las clases de partículas conductoras que van a usarse para las composiciones de resina epoxídica [A] y [B] de negro de carbono a VGCF, y de Dialead a GRANOC, respectivamente, y se cambiaron las proporciones a las proporciones descritas en la tabla 13.

Como en los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos 36 a 41, los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos 42 a 46 también tenían una conductividad excelente.

10 Además, no estaba contenido un agente de curado en la capa interna del material preimpregnado, por tanto, la propiedad de manipulación y la estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente del material preimpregnado fueron favorables.

(Tabla 13)

| Composición de resina [partes en masa]   |                      |              | Ejemplo 42 | Ejemplo 43 | Ejemplo 44 | Ejemplo 45 | Ejemplo 46 |
|--|----------------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica     | MY0600       |            |            |            |            |            |
|  |                      | MY0510       |            |            |            |            |            |
|  |                      | ELM100       |            |            |            |            |            |
|  |                      | MY721        | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         |
|  |                      | jER828       | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         |
|  | jER154               |              |            |            |            |            |            |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS      | 140        | 140        | 140        | 140        | 140        |
|  |                      | 4,4-DDS      |            |            |            |            |            |
|  | Resina termoplástica | VW-10200RSFP |            |            |            |            |            |
|  |                      | VW-10700RSFP | 25         | 25         | 25         | 25         | 25         |
|  |                      | VW-30500RP   |            |            |            |            |            |
|  |                      | TR-55        |            |            |            |            |            |
| Partícula conductora   | Negro de carbono     |              |            |            |            |            |            |
|  | VGCF                 | 1            | 2          | 2,5        | 3          | 3          |            |
|  | Dialead              |              |            |            |            |            |            |
|  | GRANOC               |              |            |            |            |            |            |
| Menor viscosidad de resina [poises]  |                      |              | 1000       | 1500       | 2000       | 3000       | 3000       |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      |              | 20,2       | 20,2       | 20,2       | 20,2       | 20,2       |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | Resina epoxídica     | MY0600       |            |            |            |            |            |
|  |                      | MY0510       | 100        | 100        | 100        | 100        | 50         |
|  |                      | ELM100       |            |            |            |            | 50         |
|  |                      | MY721        |            |            |            |            |            |
|  |                      | jER828       |            |            |            |            |            |
|  | jER154               |              |            |            |            |            |            |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS      |            |            |            |            |            |
|  |                      | 4,4-DDS      |            |            |            |            |            |
|  | Resina termoplástica | VW-10200RSFP |            |            |            |            |            |
|  |                      | VW-10700RSFP | 35         | 35         | 35         | 35         | 35         |
|  |                      | VW-30500RP   |            |            |            |            |            |
|  |                      | TR-55        | 50         | 52         | 55         | 57         | 59         |
| Partícula conductora   | Negro de carbono     |              |            |            |            |            |            |
|  | VGCF                 | 1,5          | 3          | 5          | 7          | 9          |            |
|  | Dialead              |              |            |            |            |            |            |
|  | GRANOC               | 1,5          | 3          | 5          | 7          | 9          |            |
| Viscosidad de resina a 80°C [poises]   |                      |              | 500        | 800        | 1300       | 2500       | 3000       |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      |              | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] |                      |              | 1,1        | 2,2        | 3,4        | 4,5        | 5,6        |
| Rendimiento del material preimpregnado   |                      |              |            |            |            |            |            |
| Absorción de agua [%]  |                      |              | 5          | 5          | 7          | 9          | 11         |
| Estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente [O, Δ, X]                       |                      |              | O          | O          | O          | O          | O          |
| Capacidad de retención de pegajosidad [O, Δ, X]                                      |                      |              | O          | O          | O          | O          | O          |
| Propiedad de adaptación [O, Δ, X]  |                      |              | O          | O          | O          | O          | O          |
| Rendimiento de CFRP  |                      |              |            |            |            |            |            |
| Resistividad volumétrica [Ω · cm]  |                      |              | 100        | 50         | 20         | 10         | 5          |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                           |                      |              | 330        | 320        | 315        | 310        | 290        |
| GIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]              |                      |              | 0,44       | 0,43       | 0,42       | 0,40       | 0,38       |
| GIIC (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ]            |                      |              | 2,2        | 2,1        | 2,1        | 2,0        | 1,8        |

[Ejemplo 47]

En las proporciones descritas en la tabla 14, se añadieron partículas conductoras a una resina epoxídica a 80°C, y se agitó el material resultante durante 30 minutos usando un agitador para preparar una composición de resina epoxídica [A]. En las proporciones descritas en la tabla 14, se disolvió una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron un agente de curado, partículas conductoras y una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B].

Se recubrieron la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B], respectivamente sobre una hoja antiadherente usando una recubridora de película, y se obtuvieron una hoja de resina [A] y una hoja de resina [B] que tenían, cada una, el peso descrito en la tabla 14.

A continuación, se suministró la hebra de fibra de carbono mencionada anteriormente entre dos hojas de resina [B] y se dispuso uniformemente en una dirección [peso (190 g/m<sup>2</sup>)] para preparar la hebra de fibra de carbono en forma de hoja, y luego se presurizó el material resultante y se calentó a 90°C usando un rodillo para obtener un material preimpregnado primario.

A continuación, se suministró el material preimpregnado primario entre dos hojas de resina [A], y se presurizó y calentó a 70°C usando un rodillo, luego se devanó el material resultante sobre un rollo para obtener un material preimpregnado. El contenido de la composición de resina con respecto a todo el material preimpregnado fue del 35% en masa. En la tabla 14 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

En el material preimpregnado obtenido en los ejemplos 47, las partículas conductoras gruesas existían sobre la superficie del material preimpregnado, y las partículas conductoras finas se dispersaron en la capa de fibra de refuerzo. Por tanto, la conductividad del FRP preparado mediante la laminación y el curado del material preimpregnado fue suficientemente alta. Además, el presente material preimpregnado fue excelente en cuanto a la estabilidad en almacenamiento. En el CFRP preparado a partir del presente material preimpregnado, se proporcionaron excelentes propiedades mecánicas y conductividad en la dirección del grosor.

(Tabla 14)

| Composición de resina [partes en masa]   |                      |  | Ejemplo 47 |
|--|----------------------|--|------------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica     | MY0600   | 50         |
|  |                      | ELM100   | 50         |
|  | Resina termoplástica | VW-10200RSFP                                   |            |
|  |                      | VW-10700RSFP                                   |            |
|  |                      | DAMS VW-30500RP                                |            |
|  | Partícula conductora | Negro de carbono EC300J                        |            |
|  |                      | Ag de 20 nm                                    | 3          |
|  |                      | Ag de 100 nm                                   |            |
| Viscosidad de resina a 80°C [poises]   |                      |  | <10        |
| Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      |  | 10,2       |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | Resina epoxídica     | MY0600   | 15         |
|  |                      | ELM100   | 15         |
|  |                      | MY721  | 70         |
|  | Agente de curado     | 3,3-DDS  | 65         |
|  | Resina termoplástica | VW-10200RSFP                                   |            |
|  |                      | VW-10700RSFP                                   | 20         |
|  |                      | DAMS VW-30500RP                                | 14         |
|  |                      | TR-55  | 50         |
|  | Partícula conductora | Dialead  |            |
|  |                      | Polvo de cobre recubierto con plata en escamas | 0,75       |
|  |                      | Negro de carbono EC300J                        |            |
|  |                      | Ag de 20 nm                                    | 0,75       |
|  |                      | Ag de 100 nm                                   |            |
| Viscosidad de resina a 80°C [poises]   |                      |  | 300        |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           |                      |  | 40         |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] |                      |  | 1,07       |
| Rendimiento del material preimpregnado   |                      |  |            |

|  |       |
|--|-------|
| Absorción de agua [%]  | 6     |
| Estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente [O, Δ, X]           | O     |
| Capacidad de retención de pegajosidad [O, Δ, X]                          | O     |
| Propiedad de adaptación [O, Δ, X]  | O     |
| Rendimiento de CFRP  |       |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                    | 80    |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]               | 310   |
| Glc (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [ $\text{kJ/m}^2$ ]   | 0,345 |
| GIIc (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [ $\text{kJ/m}^2$ ] | 2,0   |

[Ejemplos 48 a 57]

5 En las proporciones descritas en la tabla 15, se disolvió una resina termoplástica soluble en resina epoxídica en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron partículas conductoras y se agitó el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [A]. En las proporciones descritas en la tabla 15, se disolvió una resina termoplástica soluble en resina epoxídica (DAMS VW-30500RP) en una resina epoxídica a 120°C usando un agitador, y luego se disminuyó la temperatura hasta 80°C, se añadieron la resina termoplástica soluble en resina epoxídica restante (VW-10700RSFP), una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica, un agente de curado y partículas conductoras, y se mezcló el material resultante durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica [B].

10 Se recubrieron la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B], respectivamente sobre una hoja antiadherente usando una recubridora de película, y se obtuvieron una hoja de resina [A] y una hoja de resina [B] que tenían, cada una, el peso descrito en la tabla 15.

15 A continuación, se suministró la hebra de fibra de carbono mencionada anteriormente entre dos hojas de resina [B] y se dispuso uniformemente en una dirección [peso ( $190 \text{ g/m}^2$ )] para preparar la hebra de fibra de carbono en forma de hoja, y luego se presurizó el material resultante y se calentó a 130°C usando un rodillo para obtener un material preimpregnado primario.

20 A continuación, se suministró el material preimpregnado primario entre dos hojas de resina [A], y se presurizó y calentó a 70°C usando un rodillo, luego se devanó el material resultante sobre un rollo para obtener un material preimpregnado. El contenido de la composición de resina con respecto a todo el material preimpregnado fue del 35% en masa. En la tabla 15 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado obtenido.

25 Además, no estaba contenido un agente de curado en las capas superficiales de los materiales preimpregnados obtenidos en los ejemplos 48 a 57, por tanto, la propiedad de manipulación del material preimpregnado fue excelente. Además, las partículas conductoras gruesas se localizaron en la capa superficial del material preimpregnado, y las partículas conductoras finas se dispersaron en la capa superficial y la capa de fibra de refuerzo. Por consiguiente, en el CFRP preparado usando el material preimpregnado obtenido, se dispersaron partículas conductoras finas en la capa de fibra de refuerzo del CFRP, y se localizaron partículas conductoras gruesas adicionales entre las capas de fibra de refuerzo. Por tanto, la conductividad del CFRP fue suficientemente alta. Además, el presente material preimpregnado fue excelente en cuanto a la estabilidad en almacenamiento. En el CFRP preparado a partir del presente material preimpregnado, se proporcionaron excelentes propiedades mecánicas y conductividad en la dirección del grosor.

30 [Ejemplo 58]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 50, excepto en que las partículas conductoras gruesas no se mezclaron con la composición de resina epoxídica [B]. En la tabla 15 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado.

35 El material preimpregnado obtenido en el ejemplo 58 fue excelente en cuanto a la estabilidad en almacenamiento. Además, en el CFRP preparado usando el material preimpregnado, las propiedades mecánicas fueron excelentes, sin embargo, no existían partículas conductoras gruesas entre las capas de fibra de refuerzo (capa de resina) del CFRP, por tanto, la formación del puente conductor fue ligeramente insuficiente. Por tanto, el valor de la conductividad del CFRP fue menor que el del ejemplo 4, sin embargo, el valor fue un valor con el que el CFRP puede soportar de manera suficiente el uso práctico.

40 [Ejemplo comparativo 16]

Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 48, excepto en que no se añadieron las partículas conductoras a las composiciones de resina epoxídica [A] y [B]. En la tabla 15 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado.

45 El material preimpregnado obtenido en el ejemplo comparativo 16 fue excelente en cuanto a la estabilidad en

almacenamiento. Además, en el CFRP preparado usando el material preimpregnado, las propiedades mecánicas fueron excelentes, sin embargo, el valor de la conductividad fue bajo porque no se habían añadido partículas conductoras.

[Ejemplo comparativo 17]

- 5 Se produjo un material preimpregnado de la misma manera que en el ejemplo 48, excepto en que no se añadieron las partículas conductoras a la composición de resina epoxídica [A]. En la tabla 15 se muestran diversos rendimientos del material preimpregnado.

- 10 El material preimpregnado obtenido en el ejemplo comparativo 17 fue excelente en cuanto a la estabilidad en almacenamiento. Además, en el CFRP preparado usando el material preimpregnado, las propiedades mecánicas fueron excelentes, sin embargo, el valor de la conductividad fue bajo porque no se habían añadido partículas conductoras a la composición de resina epoxídica [A].

(Tabla 15)

| Composición de resina [partes en masa]   |  | Ejemplo 48 | Ejemplo 49 | Ejemplo 50 | Ejemplo 51 | Ejemplo 52 | Ejemplo 53 | Ejemplo 54 | Ejemplo 55 | Ejemplo 56 | Ejemplo 57 | Ejemplo 58 |
|--|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Composición de resina epoxídica A (capa superficial)                                 | Resina epoxídica   | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         |
|  | Resina termoplástica                                       | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         | 30         |
|  | Partícula conductora                                       |            |            |            |            | 6,5        | 6,5        | 6,5        |            | 6,5        |            |            |
|  | Ag de 20 nm  | 3          | 6,5        | 6,5        | 6,5        |            |            |            | 14         |            |            | 6,5        |
|  | Ag de 100 nm   |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 6,5        |            |
|  | Viscosidad de resina a 80°C [poises]                       | 400        | 1500       | 1500       | 1500       | 2500       | 2500       | 2500       | 3000       | 1200       | 700        | 1500       |
|  | Peso de hoja de resina A sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ] | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       | 10,2       |
|  | Resina epoxídica   | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         |
|  | Resina termoplástica                                       | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         | 15         |
|  | Agente de curado   | 70         | 70         | 70         | 70         | 70         | 70         | 70         | 70         | 70         | 70         | 70         |
| Composición de resina epoxídica B (capa interna)                                     | 3,3-DDS  | 65         | 65         | 65         | 65         | 65         | 65         | 65         | 65         | 65         | 65         | 65         |
|  | Resina termoplástica                                       | 20         | 20         | 20         | 20         | 20         | 20         | 20         | 20         | 20         | 20         | 20         |
|  | Partícula conductora                                       | 14         | 14         | 14         | 14         | 14         | 14         | 14         | 14         | 14         | 14         | 14         |
|  | Ag de 20 nm  | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         |
|  | Dialead  |            |            |            |            | 1,5        | 3          | 4,7        |            |            |            |            |
|  | Pulvo de cobre recubierto con plata en escamas             | 0,75       | 1,5        | 3          | 4,7        |            |            |            | 3          | 4,5        | 3          |            |
|  | Partícula conductora                                       |            |            |            |            | 1,5        | 3          | 4,7        |            |            |            |            |
|  | Ag de 20 nm  | 0,75       | 1,5        | 3          | 4,7        |            |            |            | 3          | 1,5        |            | 3          |
|  | Ag de 100 nm   |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 3          |            |
|  | Menor viscosidad de resina [poises]                        | 300        | 500        | 700        | 1000       | 700        | 1000       | 1500       | 700        | 650        | 900        | 600        |
| Peso de hoja de resina B sobre un lado [g/m <sup>2</sup> ]                           | 40   | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         |            |
| Cantidad de adición de partículas conductoras a toda la matriz de resina [% en masa] | 0,94   | 1,92       | 2,84       | 3,87       | 1,92       | 2,84       | 3,87       | 3,85       | 2,84       | 2,84       | 1,92       |            |
| Rendimiento de material preimpregnado  |  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Absorción de agua [%]  | 6  | 8          | 10         | 10         | 8          | 12         | 12         | 8          | 6          | 6          | 6          | 6          |
| Estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente [O, Δ, X]                       | O  | O          | O          | O          | O          | O          | O          | O          | O          | O          | O          | O          |
| Capacidad de retención de pegajosidad [O, Δ, X]                                      | O  | O          | O          | O          | O          | Δ          | Δ          | O          | O          | O          | O          | O          |



|   |  |      |      |
|---|--|------|------|
| Rendimiento de material preimpregnado   |  |      |      |
| Absorción de agua [%]   |  | 5    | 6    |
| Estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente [O, Δ, X]                        |  | O    | O    |
| Capacidad de retención de pegajosidad [O, Δ, X]                                       |  | O    | O    |
| Propiedad de adaptación [O, Δ, X]   |  | O    | O    |
| Rendimiento de CFRP   |  |      |      |
| Resistividad volumétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]                                 |  | 4000 | 100  |
| CAI (resistencia a la compresión después de impacto) [MPa]                            |  | 340  | 320  |
| G <sub>IC</sub> (modo de tenacidad de fractura interlaminar I) [kJ/m <sup>2</sup> ]   |  | 0,43 | 0,34 |
| G <sub>IIc</sub> (modo de tenacidad de fractura interlaminar II) [kJ/m <sup>2</sup> ] |  | 2,2  | 1,6  |

**Lista de símbolos de referencia**

- 100... Material preimpregnado
- 10... Material preimpregnado primario
- 11... Fibra de refuerzo
- 5 12, 21, 36, 38... capa de fibra de refuerzo
- 13... Composición de resina epoxídica [B]
  - 13a, 13b... Hoja de resina [B]
- 14a, 14b... Papel antiadherente
- 15... Composición de resina epoxídica [A]
  - 15a, 15b... Hoja de resina [A]
- 10 40... Capa de resina
- 34... Partícula conductora gruesa
- 21... Capa de fibra de refuerzo
- 23a, 23b... Rollo de hoja de resina [A]
- 15 24a, 24b... Rollo de devanado de papel antiadherente
- 25a, 25b... Rollo de hoja de resina [B]
- 27a, 27b, 29a, 29b... Rodillo caliente
- 101... Rollo de devanado de material preimpregnado
- A... Flecha que indica la dirección en que discurre la hoja de fibra de refuerzo
- 20 Z... Flecha que indica la dirección del grosor de la hoja de fibra de refuerzo

## REIVINDICACIONES

1. Material preimpregnado, que comprende:  
 un material preimpregnado primario que se compone de una fibra de refuerzo, y una composición de resina (I) con la que se ha impregnado una capa de fibra de refuerzo formada a partir de la fibra de refuerzo; y  
 5 una capa superficial que se compone de una composición de resina (II) formada sobre un lado o sobre ambos lados del material preimpregnado primario,  
 en el que el grosor de la capa superficial es de 2 a 30  $\mu\text{m}$ , el grosor del material preimpregnado primario es de 0,01 a 4,0 mm, y la composición de resina (I) es una composición de resina epoxídica [B] que tiene la menor viscosidad obtenida a partir de una curva de temperatura-viscosidad medida usando un reómetro a  
 10 una velocidad de aumento de 2°C/min tal como se mide según la descripción de 10 poises o más, que contiene al menos una resina epoxídica y una resina termoplástica, y  
 la composición de resina (II) es una composición de resina epoxídica [A] que contiene al menos una resina epoxídica y de 0,2 a 20 partes en masa de una partícula conductora basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A], en el que el valor de diámetro de  
 15 partícula del 50% ( $D_{50}$ ) en la distribución del tamaño de partícula medida de la partícula conductora es menor de 10  $\mu\text{m}$  usando un método de dispersión por difracción láser.
2. Material preimpregnado según la reivindicación 1,  
 en el que la razón en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [A] con respecto a la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B] es de 1:1 a 1:9.
- 20 3. Material preimpregnado según la reivindicación 1,  
 en el que la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [B] es una resina termoplástica soluble en resina epoxídica.
4. Material preimpregnado según la reivindicación 1,  
 en el que la resina termoplástica contenida en la composición de resina epoxídica [B] es una resina  
 25 termoplástica soluble en resina epoxídica y una resina termoplástica insoluble en resina epoxídica.
5. Material preimpregnado según la reivindicación 3 ó 4,  
 en el que la resina termoplástica soluble en resina epoxídica es al menos una clase seleccionada de polietersulfona, polieterimida, policarbonato y polisulfona.
6. Material preimpregnado según la reivindicación 4,  
 en el que la resina termoplástica insoluble en resina epoxídica es al menos una clase seleccionada de  
 30 Nylon amorfo, Nylon (6), Nylon (12) y poliimida amorfa.
7. Material preimpregnado según la reivindicación 1,  
 en el que la composición de resina epoxídica [B] contiene además de 0,2 a 20 partes en masa de partícula  
 35 conductora basado en 100 partes en masa de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica [B].
8. Material preimpregnado según la reivindicación 7,  
 en el que la partícula conductora contenida en la composición de resina epoxídica [B] es una partícula conductora que tiene un valor de diámetro de partícula del 50% ( $D_{50}$ ) en la distribución de tamaño de partícula medida de 10 a 200  $\mu\text{m}$  usando un método de dispersión por difracción láser.
- 40 9. Material preimpregnado según la reivindicación 1,  
 en el que al menos una de la composición de resina epoxídica [A] y la composición de resina epoxídica [B] contiene un agente de curado.
10. Material preimpregnado según la reivindicación 1,  
 en el que la composición de resina epoxídica [B] es una composición de resina epoxídica que no contiene  
 45 agente de curado para una resina epoxídica, y  
 la composición de resina epoxídica [A] es una composición de resina epoxídica que contiene un agente de

curado para una resina epoxídica.

11. Material preimpregnado según la reivindicación 1,  
en el que la partícula conductora es al menos una clase seleccionada de una partícula de carbono, una partícula de metal, una partícula conductora recubierta y una partícula de fibra de carbono.
- 5 12. Material preimpregnado según la reivindicación 11,  
en el que la partícula de carbono es al menos una clase seleccionada de un negro de carbono, un nanotubo de carbono, una nanofibra de carbono, un grafito expandido, un grafito en escamas, un polvo de grafito, una partícula de grafito, una hoja de grafeno y una fibra de carbono molida.
13. Material preimpregnado según la reivindicación 1,  
10 en el que la fibra de refuerzo es una fibra de carbono.
14. Método para producir el material preimpregnado según la reivindicación 1, que comprende:  
impregnar una capa de fibra de refuerzo con una composición de resina (I) para obtener un material preimpregnado primario; y luego  
15 apilar una hoja de una composición de resina (II) sobre un lado o sobre ambos lados del material preimpregnado primario y someter a termocompresión el material preimpregnado primario y la hoja de una composición de resina (II) para integrarlos.

[Fig.1]

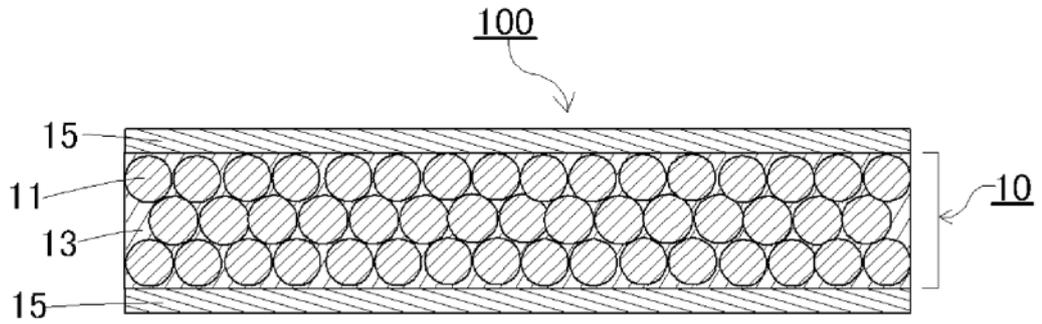


Fig.1

[Fig.2]

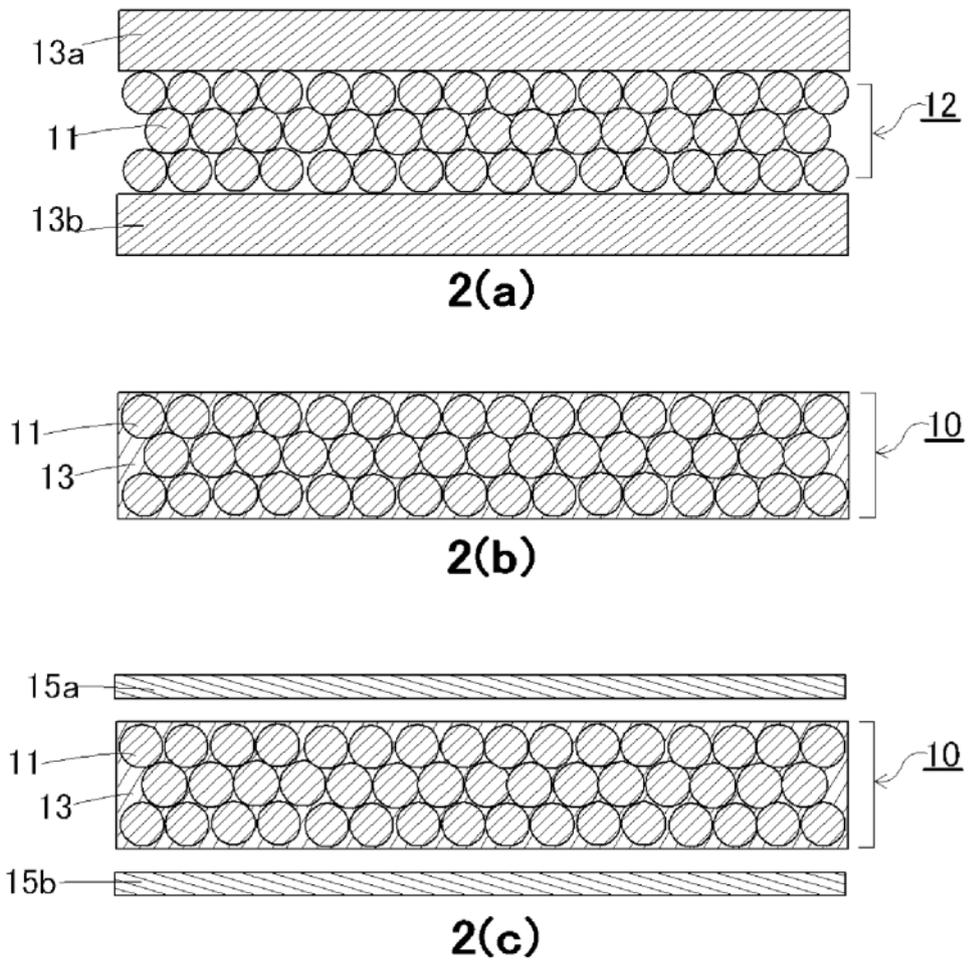


Fig.2



[Fig.6]

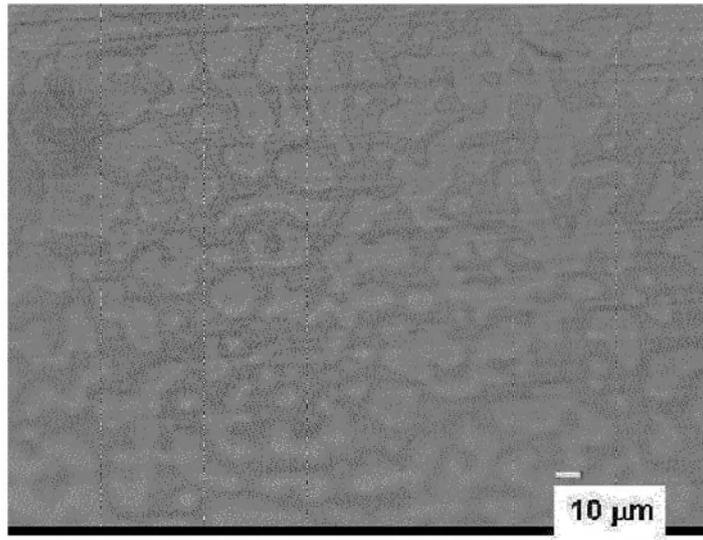


Fig.6