

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 098**

51 Int. Cl.:

**C08L 101/00** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08L 33/12** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2014 PCT/JP2014/080869**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15080035**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2014 E 14865148 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3075785**

54 Título: **Composición de resina termo-curable, pre-impregnado, y método para producir un material compuesto reforzado con fibra utilizando cada uno de los mismos**

30 Prioridad:

**26.11.2013 JP 2013243851**

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

**07.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KANEKO TORU**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 759 098 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de resina termo-curable, pre-impregnado, y método para producir un material compuesto reforzado con fibra utilizando cada uno de los mismos

Campo de la técnica

5 La presente invención hace referencia a una composición de resina termo-curable, un pre-impregnado formado mediante impregnación de un material reforzado con fibra con esta composición de resina termo-curable, y un método para la producción de un material compuesto reforzado con fibra utilizando este pre-impregnado. En particular, la presente invención hace referencia a un pre-impregnado adecuado para un moldeo por prensado en altos ciclos de producción y un método para producir un material compuesto reforzado con fibra que utiliza el mismo.

10 Técnica anterior

Un material compuesto reforzado con fibra (de aquí en adelante también denominado "FRP") tiene un peso ligero, una alta resistencia, y una elevada rigidez, y se utiliza por lo tanto en diversos campos, por ejemplo, en una aplicación para deportes y ocio tal como una caña de pescar o un palo de golf, o en una aplicación industrial tal como un automóvil o una aeronave. Un FRP se produce de forma adecuada utilizando un pre-impregnado formado  
15 impregnando con una resina una capa de material reforzado con fibra. Es decir, un FRP se produce cortando un pre-impregnado en una forma deseada, a continuación conformando el pre-impregnado, y calentando el pre-impregnado en una matriz de moldeo para curar una resina incluida en el pre-impregnado. Sin embargo, en general, lleva mucho tiempo moldear un pre-impregnado utilizando una resina epoxi, y por lo tanto no es adecuado para producir una pieza que requiere una producción en masa, tal como una pieza de automóvil.

20 Por otra parte, el moldeo por prensado en altos ciclos de producción a una alta temperatura y a alta presión, se utiliza a menudo en la producción de piezas de automóviles debido a la alta productividad del mismo. La bibliografía de patentes 1 describe un método para moldear un pre-impregnado mediante moldeo por prensado de número elevado de ciclos.

En el moldeo por prensado en altos ciclos de producción, habitualmente, se utilizan condiciones de alta temperatura y alta presión de 100 a 150°C y de 1 a 15 MPa. Las condiciones de alta temperatura y alta presión pueden reducir el tiempo para el curado de una resina incluida en un pre-impregnado. Además, puede descargarse un gas incluido en un pre-impregnado haciendo que una resina incluida en el pre-impregnado fluya de forma apropiada en una matriz de moldeo. Sin embargo, cuando se realiza el moldeo por prensado bajo condiciones de alta temperatura y alta presión, la temperatura de una resina incluida en un pre-impregnado se eleva, y la viscosidad de la resina queda reducida de forma significativa. Como resultado, algunas estructuras de una matriz de moldeo causan un flujo de salida importante de una resina de una pieza con borde de corte (de aquí en adelante, un fenómeno en el cual una resina fluye hacia el exterior de un pre-impregnado mediante calentamiento y presurización en un proceso de moldeo, también se denomina como "flujo de resina"). Por lo tanto, el FRP resultante presenta una mala apariencia tal como una parte no impregnada (resina insuficiente) de una composición de resina o una formación de serpenteo en la fibra, y un rendimiento pobre causado por lo mismo. Puede ocurrir un mal funcionamiento o similar de una matriz de moldeo debido al flujo de una resina hacia el interior de un expulsor, una válvula de aire, o similar en un molde.

La bibliografía de patentes 2 describe un método para utilizar una resina epoxi que tiene una alta viscosidad o añadir una resina a una resina epoxi, como método para suprimir el flujo de resina. Sin embargo, cuando se utiliza una resina epoxi con una alta viscosidad, la viscosidad de la resina es elevada a temperatura normal (25°C). Por lo tanto, la manejabilidad de un pre-impregnado es significativamente baja, por ejemplo, el trabajo de laminado resulta difícil.

Las bibliografías de patentes 3 a 5 describen un pre-impregnado para moldeo por prensado de número de elevado de ciclos que tiene una manejabilidad mejorada del pre-impregnado a temperatura normal, y que suprime el flujo de resina sin reducir la Tg o la velocidad de curado. En una resina utilizada para el pre-impregnado descrito en las bibliografías de patentes 3 a 5, se disuelve una resina termoplástica en una resina epoxi líquida para aumentar la viscosidad de la resina. Sin embargo, la viscosidad de la resina durante la producción de un pre-impregnado también se ve aumentada. Por lo tanto, se reduce la propiedad de impregnación de la resina en una capa de material reforzado con fibra, y puede generarse un vacío en un FRP después del moldeo.

45 Cuando se utiliza una composición de resina en la técnica relacionada, lleva mucho tiempo impregnar una capa de material reforzado con fibra con la composición de resina. Además, lleva mucho tiempo moldear un pre-impregnado. Por lo tanto, es difícil realizar un moldeo por prensado en altos ciclos de producción.

Aún no se ha encontrado un método para controlar la viscosidad de una resina epoxi en la región de temperatura de moldeo más adecuada para el moldeo por prensado en altos ciclos de producción. Por lo tanto, no existe aún un pre-

impregnado para moldeo por prensado en altos ciclos de producción que utilice una resina y que presente el suficiente rendimiento. Por lo tanto, resulta deseable el desarrollo de un pre-impregnado que utilice una resina epoxi y que sea aplicable al moldeo por prensado en altos ciclos de producción.

5 El documento EP 1 522 549 A1 divulga mezclas de resina epoxi termoendurecible compuesta de un componente de resina, un componente de agente de curado y material particulado que incluye partículas de polímeros que se disuelven cuando se calienta la resina termoendurecible.

El documento EP 2 017 296 A1 describe una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibra, que contiene de 25 a 50 partes en peso de un agente de curado a base de amina y 1 a 20 partes en peso de un compuesto de dihidrazida de ácido orgánico.

10 Lista de citas

Bibliografía de Patentes

Bibliografía de Patentes 1: WO 2004/48435 A

Bibliografía de Patentes 2: JP 2005-213352 A

Bibliografía de Patentes 3: JP 2009-292976 A

15 Bibliografía de Patentes 4: JP 2009-292977 A

Bibliografía de Patentes 5: JP 2010-248379 A

Resumen de la invención

Problema Técnico

20 Durante el moldeo de un FRP, se presuriza una composición de resina que tiene una viscosidad reducida mediante calentamiento, y la composición de resina fluye de este modo vigorosamente en un pre-impregnado o en una superficie del mismo. Por lo tanto, la composición de resina fluye hacia afuera del pre-impregnado para formar una parte no impregnada (resina insuficiente) de la composición de resina en el FRP resultante o en una superficie del mismo. Además, una matriz de un material reforzado con fibra se altera debido al flujo de la composición de resina. Como resultado, el FRP resultante presenta propiedades de apariencia y físicas reducidas. Además, la viscosidad  
25 de la composición de resina varía enormemente por una ligera diferencia en la temperatura o la presión durante la impregnación de una resina en una capa de material reforzado con fibra, o el moldeo del pre-impregnado. Como resultado, puede ocurrir fácilmente una variación en el rendimiento del FRP resultante.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina con la que una capa de material reforzado con fibra pueda impregnarse suficientemente, tenga una alta manejabilidad de un pre-impregnado a una  
30 temperatura normal, y suprima el flujo de resina durante el moldeo. Es decir, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina que pueda suprimir el flujo de resina durante el moldeo a la vez que mantener en un alto grado una propiedad de impregnación de una resina y la manejabilidad de un pre-impregnado. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina que tenga un pequeño cambio en la viscosidad con respecto a la temperatura durante la impregnación de la resina o el moldeo. Además,  
35 un objeto de la presente invención es proporcionar un pre-impregnado, que se forma impregnando una capa de material reforzado con fibra con esta composición de resina y un método para la producción de un FRP utilizando el pre-impregnado.

Solución al problema

40 El presente inventor ha observado que los problemas anteriores pueden resolverse mezclando unas partículas de espesante aumentadas de volumen a una temperatura predeterminada para aumentar la viscosidad en una composición de resina termo-curable incluida en un pre-impregnado y controlar la viscosidad de la composición de resina termo-curable, y ha completado la presente invención.

Se describirá a continuación la presente invención que resuelve los problemas anteriores.

[1] Una composición de resina termo-curable que comprende:

## ES 2 759 098 T3

5 (1) una mezcla de resina termocurable que contiene una resina (a) termocurable formada de una resina epoxi y unas partículas (b) de espesante dispersas en la resina (a) termocurable y que tiene un contenido de 5 a 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina (a) termocurable, mostrando la mezcla de resina termocurable una viscosidad S de 10 a 300 Pa·s a una temperatura de 150°C, obtenida después de la mezcla de resina termocurable se mantiene a una temperatura de 150°C durante 30 segundos después de que la temperatura se elevó a 150°C a una velocidad de aumento de temperatura de 40°C/min a una velocidad angular de 10 rad/s, y

10 (2) un agente de curado que tiene un contenido de 5 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina (a) termocurable, en donde la composición de resina termocurable muestra la viscosidad R más baja a una temperatura de 80 a 120°C de 0,1 a 10 Pa·s, y la viscosidad R más baja se mide utilizando una curva de temperatura-viscosidad obtenida a partir de una medición de viscosidad hasta 180°C a una velocidad de elevación de temperatura de 2°C/min a una velocidad angular de rad/s, en donde la viscosidad R y la viscosidad S se determinan de acuerdo con la descripción, y

la viscosidad S y la viscosidad R más baja satisfacen la siguiente fórmula (1)

$$5 < S/R < 200 \quad \text{fórmula (1),}$$

15 en donde las partículas (b) de espesante están formadas de un polímero constituido por una o más unidades de polimerización seleccionadas del grupo que consiste en un compuesto de metacrilato, un compuesto de acrilato, y un compuesto de vinilo,

y

20 las partículas (b) de espesante son capaces de aumentar la viscosidad de la composición de resina termocurable 10 veces o más, medida a 150°C después de que la mezcla termocurable se mantenga a 150°C durante 30 segundos, cuando las partículas (b) de espesante están contenidas en la composición con 10% en peso.

[2] La composición de resina termocurable de acuerdo con [1], que tiene la viscosidad de 50 a 1000 Pa·s a una temperatura de 50°C.

25 [3] La composición de resina termocurable de acuerdo con [1], que tiene un tiempo de gel de 40 a 200 segundos a una temperatura de 150°C.

[4] Un pre-impregnado que incluye un material reforzado con fibra y la composición de resina termocurable de acuerdo con [1], en donde se impregna una capa de material reforzado con fibra con una parte o la totalidad de la composición de resina termocurable.

30 [5] El pre-impregnado de acuerdo con [4], en el que el pre-impregnado es una manta formada de fibras cortas con una longitud de fibra de 5 a 100 mm.

[6] Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que incluye calentar y presurizar el pre-impregnado de acuerdo con [4] en una matriz de moldeo a una temperatura de 130 a 170°C a una presión de 0,2 a 10 MPa durante 1 a 10 minutos.

[7] Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que incluye:

35 apilar el pre-impregnado de acuerdo con [4] por fuera de una bolsa de presión interna, en forma de bolsa para obtener una preforma con la bolsa de presión interna en la misma,

disponer la preforma en una matriz de moldeo, y

calentar y presurizar la preforma en la matriz de moldeo a una temperatura de 130 a 170°C a una presión de 0,2 a 2 MPa durante 1 a 10 minutos.

40 [8] Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que incluye:

apilar el pre-impregnado de acuerdo con [6] y una bolsa de película en una matriz de moldeo inferior de una matriz secuencialmente para sellar el pre-impregnado entre la matriz de moldeo y la bolsa de película;

a continuación dejar al vacío un espacio formado por la matriz de moldeo y la bolsa de película; y

presurizar el interior de una cavidad de la matriz de moldeo formada cerrando la matriz de moldeo con aire para tener una presión de 0,2 a 2 MPa, calentando el pre-impregnado de 130 a 170°C a una velocidad de elevación de temperatura de 2 a 100°C/min en la matriz de moldeo, y calentando y presurizando el pre-impregnado durante 1 a 10 minutos.

5 Efectos ventajosos de la invención

La composición de resina termocurable de la presente invención aumenta la viscosidad originalmente baja de una composición de resina utilizando las partículas (b) de espesante. Por lo tanto, un pre-impregnado producido utilizando la composición de resina termocurable de la presente invención tiene una manejabilidad excelente a temperatura normal.

10 La composición de resina termocurable de la presente invención aumenta rápidamente la viscosidad de la resina debido al calentamiento durante la impregnación de la resina o durante el moldeo, y tiene un rango de temperatura con un pequeño cambio en la viscosidad con respecto a la temperatura. Realizando el moldeo dentro del rango de temperatura con un pequeño cambio en la viscosidad, la calidad de un FRP puede estabilizarse sin controlar de forma precisa las condiciones de temperatura o de presión durante el moldeo.

15 El pre-impregnado producido utilizando la composición de resina termocurable de la presente invención casi no causa flujo excesivo de una resina durante el moldeo por prensado. Como resultado, se suprimen la mala apariencia del FRP resultante, el rendimiento pobre del mismo, el mal funcionamiento de una matriz de moldeo, y similar.

20 El pre-impregnado de la presente invención puede ser utilizado de forma particularmente adecuada para el moldeo por prensado en altos ciclos de producción. Por lo tanto, el método para producir un FRP de la presente invención utilizando el pre-impregnado de la presente invención tiene una elevada productividad.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ejemplifica una curva de viscosidad de la resina (a) termocurable y una curva de viscosidad de una mezcla de resina termocurable.

La Fig. 2 ejemplifica una curva de viscosidad de la composición [A] de resina termocurable de la presente invención.

25 La Fig. 3 es un diagrama explicativo que ejemplifica una matriz de moldeo utilizada para moldeo por prensado.

La Fig. 4 es un diagrama explicativo que ejemplifica una matriz de moldeo utilizada para el moldeo por presión interna.

La Fig. 5 es un diagrama explicativo que ejemplifica una matriz de moldeo utilizada para moldeo por presión mediante vacío.

30 Fig. 6 ejemplifica la forma de un FRP.

Descripción de las realizaciones

35 Una composición [A] de resina termocurable de la presente invención incluye una mezcla de resina termocurable y un agente de curado. La mezcla de resina termocurable incluye una resina (a) termocurable y partículas (b) de espesante. La composición [A] de resina termocurable de la presente invención aumenta la viscosidad de la composición [A] de resina termocurable debido al hinchamiento de las partículas (b) de espesante a una temperatura predeterminada.

(1) Composición [A] de resina termocurable

40 La composición [A] de resina termocurable de la presente invención incluye una mezcla de resina termocurable y un agente de curado. La composición [A] de resina termocurable muestra la viscosidad R más baja a una temperatura de 80 a 120°C. La viscosidad R más baja es de 0,1 a 10 Pa·s. La mezcla de resina termocurable incluida en la composición [A] de resina termocurable incluye la resina (a) termocurable y las partículas (b) de espesante, y muestra una viscosidad S como una viscosidad (150°C) obtenida después de que la mezcla de resina termocurable se mantenga a 150°C durante 30 segundos. La mezcla de resina termocurable no incluye ningún agente de curado. La composición [A] de resina termocurable de la presente invención se caracteriza en que la viscosidad S y la viscosidad R más baja satisfacen la siguiente fórmula (1)

$$5 < S/R < 200 \quad \text{fórmula (1).}$$

A menos que se especifique de otro modo, la viscosidad aquí significa una viscosidad obtenida después de que una sustancia se mantenga a una temperatura de medición durante 30 segundos.

5 Cuando S/R es menor de 5, la viscosidad de una composición de resina con la que se impregna un pre-impregnado no se estabiliza, y la composición de resina fluye rápidamente durante el moldeo. Esto causa una mala apariencia tal como resina insuficiente o formación de serpenteo en la fibra y un rendimiento pobre en un FRP resultante. Cuando la S/R es de más de 200, la viscosidad de una composición de resina con la que se impregna un pre-impregnado es demasiado elevada durante el moldeo, se genera un defecto tal como un vacío en un FRP resultante, y el rendimiento pobre tiene lugar fácilmente.

10 La viscosidad S es preferiblemente de 10 a 300 Pa·s, más preferiblemente de 15 a 250 Pa·s, y de forma particularmente preferible de 15 a 150 Pa·s a 150°C. Cuando la viscosidad S es menor de 10 Pa·s, la composición de resina fluye rápidamente durante el moldeo. Esto causa una mala apariencia, tal como resina insuficiente o formación de serpenteo en la fibra y un rendimiento pobre en un FRP resultante. Cuando la viscosidad S es de más de 300 Pa·s, la impregnación de una composición de resina en una capa de material reforzado con fibra tiende a ser insuficiente.

15 La composición [A] de resina termocurable de la presente invención reduce la viscosidad con el aumento de la temperatura, y presenta la viscosidad R más baja de 80 a 120°C. Después de que la viscosidad alcance la viscosidad R más baja, la temperatura se eleva más aún. La viscosidad es por tanto aumentada rápidamente debido al hinchamiento de las partículas (b) de espesante de 90 a 130°C. La composición [A] de resina termocurable incluye un agente de curado, y por lo tanto aumenta la viscosidad debido a una reacción de curado entre la resina (a) termocurable y el agente de curado. Es decir, la composición [A] de resina termocurable aumenta la viscosidad debido al hinchamiento de las partículas (b) de espesante y debido a la reacción de curado entre la resina (a) termocurable y el agente de curado. Por otra parte, la mezcla de resina termocurable incluida en la composición [A] de resina termocurable no incluye ningún agente de curado, y por lo tanto aumenta la viscosidad únicamente debido al hinchamiento de las partículas (b) de espesante. La viscosidad S obtenida después de la mezcla de resina termocurable se mantiene a 150°C durante 30 segundos es de 5 a 200 veces la viscosidad R más baja de la composición [A] de resina termocurable.

20 Antes de que se vea aumentada la viscosidad debido a una reacción de curado entre la resina (a) termocurable y un agente de curado, la viscosidad es aumentada rápidamente debido al hinchamiento de las partículas (b) de espesante. Por lo tanto, la composición [A] de resina termocurable de la presente invención tiene un rango de temperatura con un cambio gradual en la viscosidad. Es decir, la composición [A] de resina termocurable de la presente invención tiene un rango de temperatura con un cambio rápido en la viscosidad y un rango de temperatura con un cambio gradual en la viscosidad debido al calentamiento.

35 La Fig. 1 ejemplifica una curva de viscosidad de la resina (a) termocurable y una curva de viscosidad de una mezcla de resina termocurable. En la Fig. 1, el símbolo 12 indica una curva de viscosidad de la mezcla de resina termocurable. A menos que se especifique de otro modo, la curva de viscosidad aquí significa una curva de temperatura-viscosidad cuando la temperatura se eleva a 2°C/min. En la Fig. 1, dentro de un rango de temperatura desde el símbolo 11 al símbolo 13, la viscosidad de la mezcla de resina termocurable se reduce con el aumento de temperatura. La mezcla de resina termocurable tiene la viscosidad más baja en el símbolo 13, y a continuación aumenta la viscosidad rápidamente dentro de un rango de temperatura del símbolo 13 al símbolo 15. Este rápido aumento en la viscosidad está causado por el hinchamiento de las partículas (b) de espesante en la mezcla de resina termocurable. Dentro de un rango de temperatura del símbolo 15 al símbolo 17, la viscosidad de la mezcla de resina termocurable es aproximadamente constante o es aumentada gradualmente. En este rango de temperatura, un efecto de espesamiento debido al hinchamiento (hinchamiento) de las partículas (b) de espesante en la mezcla de resina termocurable alcanza la saturación.

45 En la Fig. 1, el símbolo 14 indica una curva de viscosidad de la resina (a) termocurable. La resina (a) termocurable reduce la viscosidad con el aumento de la temperatura dentro de todos los rangos de temperatura. En la Fig. 1, el símbolo 16 es una curva de viscosidad que indica un cambio en la viscosidad de una mezcla conocida convencionalmente que incluye la resina (a) termocurable y otras partículas de resina termoplásticas (no las partículas (b) de espesante en la presente invención). Dentro del rango de temperatura del símbolo 15 al símbolo 17, tiene lugar el espesamiento debido a la disolución de las otras partículas de resina termoplástica, pero el aumento de la viscosidad es pequeño.

55 La Fig. 2 ejemplifica una curva de viscosidad de la composición [A] de resina termocurable de la presente invención. En la Fig. 2, el símbolo 20 indica una curva de viscosidad de la composición [A] de resina termocurable. En la Fig. 2, dentro de un rango de temperatura del símbolo 11 al símbolo 13, la viscosidad de la composición [A] de resina termocurable se reduce con el aumento de temperatura. La composición [A] de resina termocurable tiene la viscosidad más baja en el símbolo 13, y entonces aumenta la viscosidad rápidamente dentro de un rango de temperatura del símbolo 13 al símbolo 15. El aumento de la viscosidad está causado principalmente por el hinchamiento de las partículas (b) de espesante en la composición [A] de resina termocurable. Dentro de un rango

de temperatura del símbolo 15 al símbolo 17, la viscosidad de la composición [A] de resina termocurable es aproximadamente constante o es aumentada gradualmente. Dentro de este rango de temperatura, un efecto de espesamiento debido al hinchamiento de las partículas (b) de espesante en la composición [A] de resina termocurable alcanza la saturación. Dentro de un rango de temperatura del símbolo 17 al símbolo 19, la viscosidad es aumentada debido a una reacción de curado entre la resina (a) termocurable y el agente de curado en la composición [A] de resina termocurable.

En la Fig. 2, el símbolo 22 es una curva de viscosidad que indica un cambio en la viscosidad de una composición de resina que incluye una resina termocurable y un agente de curado pero que no incluye ninguna partícula (b) de espesante, es decir, una composición de resina de la técnica relacionada. Dentro de un rango de temperatura del símbolo 13 al símbolo 17, la viscosidad es aumentada debido a la reacción de curado entre la resina termocurable y el agente de curado. Un espesamiento similar ocurre también en la composición [A] de resina termocurable de la presente invención. Sin embargo, en la composición [A] de resina termocurable, es dominante el espesamiento debido al hinchamiento de las partículas (b) de espesante. Por lo tanto, el espesamiento debido a la reacción de curado entre la resina (a) termocurable y el agente de curado no es aparente dentro del rango de temperatura del símbolo 13 al símbolo 17.

La composición [A] de resina termocurable de la presente invención tiene un rango de temperatura con una viscosidad aproximadamente constante (el símbolo 15 al símbolo 17). La viscosidad dentro de este rango de temperatura es adecuada para moldear un pre-impregnado producido utilizando la composición [A] de resina termocurable. La composición [A] de resina termocurable tiene una viscosidad adecuada para el moldeo en un amplio rango de temperatura. El pre-impregnado producido utilizando la composición [A] de resina termocurable de la presente invención puede producir un FRP con una calidad estable sin controlar de forma precisa las condiciones de temperatura o presión durante el moldeo.

En la composición [A] de resina termocurable de la presente invención, se prefiere una viscosidad de 50 a 1000 Pa·s, más preferiblemente de 70 a 700 Pa·s, y de forma particularmente preferible de 80 a 500 Pa·s a 50°C. Cuando se produce el pre-impregnado utilizando una composición de resina con una viscosidad de menos de 50 Pa·s, la manejabilidad del pre-impregnado se reduce debido a la adhesividad de la composición de resina. Cuando la viscosidad es más de 1000 Pa·s, la impregnación de una composición de resina en una capa de material reforzado con fibra tiende a ser insuficiente.

En la composición [A] de resina termocurable, el tiempo de gel es preferiblemente de 40 a 200 segundos, y preferiblemente de 40 a 150 segundos a 150°C desde el punto de vista del moldeo con un número elevado de ciclos.

Para facilitar la impregnación en una capa de material reforzado con fibra, la composición [A] de resina termocurable necesita tener un rango de temperatura dentro del cual la composición [A] de resina termocurable tiene una viscosidad baja. En la composición [A] de resina termocurable, la viscosidad R más baja es de 0,1 a 10 Pa·s, y es preferiblemente de 0,5 a 8 Pa·s. La temperatura que muestra la viscosidad más baja depende de una composición de la composición [A] de resina termocurable, pero es una viscosidad en la que la composición [A] de resina termocurable está de 80 a 120°C.

La composición [A] de resina termocurable de la presente invención tiene una excelente capacidad de suprimir el flujo de una resina durante el moldeo como una ventaja de utilizar una composición de resina termocurable que tiene una viscosidad elevada, y una excelente propiedad de impregnación de una resina y una excelente manejabilidad de un pre-impregnado como ventajas de utilizar una composición de resina termocurable con una viscosidad baja.

#### (1-1) Mezcla de resina termocurable

La mezcla de resina termocurable incluye la resina (a) termocurable y las partículas (b) de espesante, pero no incluye ningún agente de curado.

#### (1-1-1) Resina (a) termocurable

Ejemplos de la resina (a) termocurable en la presente invención incluyen una resina epoxi, una resina de poliéster insaturado, una resina de éster de vinilo, una resina de fenol, una resina de melanina, una resina de poliuretano, una resina de silicona, una resina de maleimida, una resina de cianato, y una resina obtenida mediante prepolimerización de una resina de maleimida y una resina de cianato. En la presente invención, puede utilizarse una mezcla de estas resinas. En particular, es preferible una resina epoxi que tenga una resistencia al calor, un módulo elástico y una resistencia química excelentes.

Entre los ejemplos de resinas epoxi se incluyen una resina epoxi bifuncional tal como una resina epoxi de bisfenol, una resina epoxi de alcohol, una resina epoxi de bifenilo, una resina epoxi de ácido hidroftálico, una resina epoxi de ácido dímero; una resina epoxi de glicidil éter tal como tetrakis (glicidiloxifenil) etano o tris (glicidiloxifenil) metano;

una resina epoxi de glicidilamina tal como tetraglicidil diaminodifenilmetano; una resina epoxi de naftaleno; una resina epoxi de tipo novolaca de fenol que es una resina epoxi de tipo novolaca; y una resina epoxi de tipo novolaca de cresol.

Además, ejemplos de las mismas incluyen una resina epoxi polifuncional tal como una resina epoxi fenólica. Además, pueden utilizarse diversas resinas epoxi modificadas tales como una resina epoxi modificada con uretano y una resina epoxi modificada con caucho.

En particular, es preferible una resina epoxi que tenga un grupo aromático en una molécula de la misma, y es más preferible una resina epoxi que tenga una estructura de tipo glicidil amina o una estructura de tipo glicidil éter. También puede utilizarse una resina epoxi alicíclica de forma adecuada.

Entre los ejemplos de resinas epoxi con una estructura de tipo glicidil amina se incluyen diversos isómeros de N,N,N',N'-tetraglicidil diaminodifenilmetano, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, N,N,O-triglicidil-m-aminofenol, N,N,O-triglicidil-3-metil-4-aminofenol, y triglicidil aminocresol.

Entre los ejemplos de resinas epoxi con una estructura de tipo glicidil éter se incluyen una resina epoxi de bisfenol A, una resina epoxi de bisfenol F, una resina epoxi de bisfenol S, una resina epoxi de tipo novolaca de fenol, y una resina epoxi de tipo novolaca de cresol.

Estas resinas epoxi pueden tener un sustituyente no reactivo en una estructura de anillo aromático o similar, si fuera necesario. Entre los ejemplos del sustituyente no reactivo se incluyen un grupo alquilo tal como metilo, etilo, o isopropilo; un grupo aromático tal como fenilo; un grupo alcoxi, un grupo aralquilo, y un grupo halógeno tal como cloro o bromo.

Entre los ejemplos de resinas epoxi de bisfenol se incluyen una resina de bisfenol A, una resina de bisfenol F, una resina de bisfenol AD, y una resina de bisfenol S. Entre los ejemplos específicos de las mismas se incluyen jER815 (nombre comercial), jER828 (nombre comercial), jER834 (nombre comercial), jER1001 (nombre comercial), and jER807 (nombre comercial) fabricadas por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.; Epomik R-710 (nombre comercial) fabricada por Mitsui Petrochemical Industries, y EXA1514 (nombre comercial) fabricada por Dainippon Ink and Chemicals.

Entre los ejemplos de resinas epoxi alicíclicas se incluyen Araldite CY-179 (nombre de producto), CY-178 (nombre de producto), CY-182 (nombre de producto), y CY-183 (nombre comercial), fabricadas por Huntsman Corporation.

Entre los ejemplos de resinas epoxi de tipo novolaca de fenol se incluyen jER152 (nombre comercial) y jER154 (nombre comercial) fabricadas por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.; DEN431 (nombre comercial), DEN485 (nombre comercial), y DEN438 (nombre comercial) fabricadas por Dow Chemical Company, y Epiclón N740 (nombre comercial) fabricadas por DIC Corporation. Entre los ejemplos de resinas epoxi de tipo novolaca de cresol se incluyen Araldite ECN1235 (nombre comercial), ECN1273 (nombre comercial), y ECN1280 (nombre comercial) fabricadas por Huntsman Corporation; EOCN102 (nombre comercial), EOCN103 (nombre comercial), y EOCN104 (nombre comercial) fabricadas por Nippon Kayaku Co.; Epotohto YDCN-700-10 (nombre comercial) y Epotohto YDCN-704 (nombre comercial) fabricadas por Nippon Steel and Sumitomo Chemical Co. Ltd.; y Epiclón N680 (nombre comercial) y Epiclón N695 (nombre comercial) fabricadas por DIC Corporation.

Como las diversas resinas epoxi modificadas, entre los ejemplos de la resina epoxi de bisfenol A modificada con uretano se incluyen la resina Adeka EPU-6 (nombre comercial) y EPU-4 (nombre comercial) fabricadas por Adeka Corporation.

Seleccionando estas resinas epoxi de forma apropiada, se puede utilizar un tipo de las mismas o una mezcla de dos o más tipos de las mismas. Entre estas resinas epoxi, una resina epoxi bifuncional representada por una resina de bisfenol incluye diversos grados de resinas desde líquidas a sólidas, dependiendo de una diferencia en el peso molecular. Por lo tanto, estas resinas se mezclan preferiblemente para ajustar la viscosidad de una composición de resina.

(1-1-2) Partículas (b) de espesante

Las partículas de espesante de la presente invención significan partículas que tienen el efecto de espesar la composición [A] de resina termocurable cuando las partículas se añaden a la mezcla y cuando se aplica el calor. En otras palabras, las partículas de espesante son partículas poliméricas que tienen una función tal que la viscosidad (medida después de ser mantenidas a 150°C durante 30 segundos) de la composición [A] de resina termocurable que comprende un 10% en peso de las partículas de espesante, es 10 veces o más, preferiblemente 50 veces o más, la viscosidad a 150°C de la composición [A] de resina termocurable.



- 5 Entre los ejemplos de las partículas (b) de espesante utilizadas en la presente invención se incluyen partículas obtenidas mediante copolimerización de uno o más compuestos insaturados y monómeros reticulables. Las partículas (b) de espesante no están particularmente limitadas, sino que incluyen preferiblemente una resina formada por al menos una unidad monomérica de un compuesto de acrilato, un compuesto de metacrilato, y un compuesto de vinilo.
- El compuesto de acrilato utilizado para las partículas (b) de espesante significa un compuesto que tiene una estructura de acrilato y un derivado del mismo. Entre los ejemplos de éste se incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-hexilo, y acrilato de ciclohexilo.
- 10 El compuesto de metacrilato utilizado para las partículas (b) de espesante significa un compuesto que tiene una estructura de metacrilato y un derivado de la misma. Entre los ejemplos del mismo se incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de n-hexilo, y metacrilato de ciclohexilo.
- 15 El compuesto de vinilo utilizado para las partículas (b) de espesante significa un compuesto que tiene una estructura de vinilo polimerizable. Ejemplos del mismo incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno, divinilbenceno, y un compuesto obtenido reemplazando un átomo de hidrógeno de un anillo aromático del mismo con diversos grupos funcionales tales como un grupo alquilo y un átomo de halógeno.
- 20 Las partículas (b) de espesante pueden ser un polímero constituido por una o más unidades de polimerización de un compuesto de metacrilato, y un compuesto de vinilo, o puede ser una resina obtenida mezclando dos o más resinas que tengan diferentes estructuras.
- Además, las partículas (b) de espesante pueden ser una resina de material compuesto reticulado con iones añadiendo (iii) un ion metálico a (i) un polímero que incluye al menos uno de entre un compuesto de acrilato, un compuesto de metacrilato, y un compuesto dieno y (ii) un polímero que incluye un compuesto de acrilato o un compuesto de metacrilato, y un ácido carboxílico insaturado radicalmente polimerizable.
- 25 Como partículas (b) de espesante, se utiliza preferiblemente un producto comercialmente disponible formado de un polímero de metacrilato de alquilo que no tiene ninguna estructura núcleo-cubierta, tal como Zefiac F325 o Zefiac F320 (fabricados por Aika Kogyo Co., Ltd.). No resulta preferible un polímero de metacrilato de alquilo que tenga una estructura núcleo-cubierta debido a que casi no se produce su hinchamiento en una composición de resina termocurable debido a la estructura de la cubierta, y a un bajo efecto de aumento de la viscosidad.
- 30 El diámetro de partícula o similar de cada una de las partículas (b) de espesante no está particularmente limitado. Sin embargo, el diámetro medio de partícula es preferiblemente de 0,3 a 10  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 0,5 a 8  $\mu\text{m}$ . Se aumenta el volumen de las partículas (b) de espesante para tener un diámetro de partícula de 1 a 50  $\mu\text{m}$  mediante calentamiento. El contenido de las partículas (b) de espesante es preferiblemente de 5 a 40 partes en peso, más preferiblemente de 6 a 30 partes en peso, y particularmente preferible de 8 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina (a) termocurable.
- 35 Se aumenta el volumen de las partículas (b) de espesante dispersas en la composición [A] de resina termocurable mediante calentamiento. El hinchamiento de las partículas (b) de espesante continúa con la temperatura y el tiempo. La viscosidad de la composición [A] de resina termocurable se ve aumentada rápidamente con el hinchamiento de las partículas (b) de espesante.
- 40 La composición [A] de resina termocurable tiene una viscosidad baja antes de que se aumente el volumen de las partículas (b) de espesante en la misma, y por lo tanto tiene una excelente propiedad de impregnación en una capa de material reforzado con fibra. Mediante el aumento en la viscosidad de la composición [A] de resina termocurable en la capa de material reforzado con fibra debido al hinchamiento de las partículas (b) de espesante, se suprime el flujo de resina durante el moldeo. Realizando el moldeo después de que el volumen de las partículas (b) de espesante sea suficientemente aumentado manteniendo un pre-impregnado a una temperatura a la que es aumentado el volumen de las partículas (b) de espesante (120 a 170°C en la composición [A] de resina termocurable de la presente invención) durante 10 a 90 segundos, puede obtenerse tanto una propiedad de impregnación de la resina como la supresión del flujo de resina a un alto nivel.
- 45
- (1-2) Agente de curado
- 50 Entre los ejemplos de agentes de curado utilizados en la presente invención se incluyen diversos isómeros de diciandiamida, un agente de curado de tipo amina aromática y un agente de curado de urea, y un compuesto de imidazol. Es preferible el agente de curado de tipo amida diciandiamida (DICY) o un compuesto de imidazol, desde el punto de vista de propiedades de capacidad de curado y físicas excelentes.

Ejemplos específicos de diciandiamida (DICY) incluyen JER Cure DICY7 y DICY15 fabricadas por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.

5 Cuando se utiliza DICY, preferiblemente se utiliza un agente de curado de urea junto con la misma. La DICY no presenta una gran solubilidad en una resina epoxi, y por lo tanto necesita ser calentada a una alta temperatura de 160°C o mayor para que se disuelva suficientemente en la misma. Sin embargo, la temperatura de disolución puede reducirse con el uso combinado con un agente de curado de urea.

Entre los ejemplos de agente de curado de urea se incluyen fenil-dimetil urea (PDMU) y tolueno bis-dimetil urea (TBDMU).

10 La cantidad de mezcla de un agente de curado en la composición [A] de resina termocurable es de 5 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina (a) termocurable. Mezclando la cantidad del agente de curado de 5 partes en peso o más, se obtienen una suficiente densidad de reticulación y una suficiente velocidad de curado. Mediante la cantidad de mezcla del agente de curado de 30 partes en peso o menos, puede suprimirse una desventaja tal como la reducción en las propiedades mecánicas de una resina curada debido a un exceso de cantidad del agente de curado, o la turbidez de la resina curada.

15 Cuando se utilizan en conjunto la DICY y un agente de curado (PDMU, TBDMU, o similar), la cantidad de mezcla de la DICY es preferiblemente de 4 a 15 partes en peso, y la cantidad de mezcla del agente de curado de urea es preferiblemente de 3 a 10 partes en peso (la cantidad total de DICY y del agente de curado de urea es de 7 a 20 partes en peso) con respecto a 100 partes en peso de la resina (a) epoxi.

20 Entre los ejemplos del compuesto de imidazol se incluyen un compuesto de imidazol obtenido reemplazando el hidrógeno de la posición 5 de 1H-imidazol con un grupo hidroximetilo y reemplazando el hidrógeno de la posición 2 con un grupo fenilo o un grupo toluilo. Entre los ejemplos de un compuesto de imidazol de este tipo se incluyen 2-fenil-4,5-dihidroximetil imidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetil imidazol, 2-fenil-4-bencil-5-hidroximetil-imidazol, 2-p-tolil-4-metil-5-hidroximetil imidazol, 2-m-tolil-4-metil-5-hidroximetil imidazol, 2-m-tolil-4,5-dihidroximetil imidazol, y 2-p-tolil-4,5-dihidroximetil imidazol. Entre estos compuestos de imidazol, son más preferibles 2-fenil-4,5-dihidroximetil imidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetil imidazol, 2-p-tolil-4-metil-5-hidroximetil imidazol, 2-m-tolil-4-metil-5-hidroximetil imidazol, 2-m-tolil-4,5-dihidroximetil imidazol, y 2-p-tolil-4,5-dihidroximetil imidazol.

25 Entre los ejemplos de compuestos de imidazol se incluyen 1-(2-hidroxi-3-fenoxipropil)-2-metilimidazol y un compuesto aducto obtenido mediante una reacción entre una resina termocurable de glicidil éter y 2-metil imidazol. En particular, es preferible un compuesto aducto obtenido por una reacción entre una resina termocurable de aril glicidil éter y 2-metil imidazol debido a que el compuesto aducto puede hacer que las propiedades físicas de una composición de resina termocurable sean excelentes. Cuando se utiliza un compuesto de imidazol como agente de curado, el contenido del compuesto de imidazol es preferiblemente de 2 a 30 partes en peso, y preferiblemente de 3 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina termocurable (a).

(1-3) Otros aditivos

35 Puede mezclarse un retardante de llama, un material de relleno inorgánico, y un agente de desmoldeador interno con la composición [A] de resina termocurable de la presente invención.

40 Entre los ejemplos de retardantes de llama se incluye un retardante de llama de fósforo. El retardante de llama de fósforo no está particularmente limitado siempre que el retardante de llama de fósforo contenga un átomo de fósforo en una molécula del mismo. Entre los ejemplos del mismo se incluyen un compuesto de fósforo orgánico, tal como un fosfato, un fosfato condensado, un compuesto de fosfaceno, o un polifosfato, y un fósforo rojo.

El fosfato significa un compuesto de éster de ácido fosfórico y un compuesto de alcohol, o un compuesto de éster de ácido fosfórico y un compuesto de fenol. En la presente invención, la propiedad piro-retardante puede impartirse a un material compuesto reforzado con fibra mezclando un fosfato con el mismo.

45 Entre los ejemplos específicos del fosfato se incluyen trimetil fosfato, trietil fosfato, tributil fosfato, tri(2-etilhexil) fosfato, tributoxietil fosfato, trifenil fosfato, tricresil fosfato, trixilfenil fosfato, tris(isopropilfenil) fosfato, tris (fenilfenil) fosfato, trinaftil fosfato, cresildifenil fosfato, xilenildifenil fosfato, difenil (2-etilhexil) fosfato, di(isopropilfenil) fenil fosfato, mono-isodecil fosfato, fosfato ácido de 2-acrililoixietilo, fosfato ácido de 2-metacrililoixietilo, difenil-2-acrililoixietil fosfato, difenil-2-metacrililoixietil fosfato, fosfato de melamina, fosfato de di-melamina, pirofosfato de melamina, óxido de trifenilfosfina, óxido de tricresilfosfina, difenil ácido metanofosfónico, dimetil ácido fenilfosfónico, resorcinol polifenil fosfato, resorcinol poli(di-2, 6-xilil) fosfato, bisfenol A policresil fosfato, hidroquinona poli(2,6-xilil) fosfato, y condensados de los mismos.

Entre los ejemplos del fosfato condensado se incluyen resorcinol bis(di-2,6-xilil) fosfato, resorcinol bis(difenil fosfato), y bisfenol A bis(difenil fosfato). Entre los ejemplos de un producto comercialmente disponible de resorcinol bis(di-2,6-xilil) fosfato se incluyen PX-200 (fabricados por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.). Entre los ejemplos de producto comercialmente disponible de resorcinol bis(difenil fosfato) se incluye el CR-733S (fabricado por Daihachi Chemical Industry Co.). Entre los ejemplos de un producto comercialmente disponible de bisfenol A bis(difenil fosfato) se incluye el CR-741 (fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.). En particular, se utiliza preferiblemente resorcinol bis(di-2,6-xilil) fosfato desde el punto de vista de una propiedad de curado y resistencia al calor excelentes.

Un compuesto de fosfaceno puede impartir propiedades piro-retardantes a un FRP debido a que el compuesto de fosfaceno contiene un átomo de fósforo y un átomo de nitrógeno en una molécula del mismo. El compuesto de fosfaceno no está particularmente limitado siempre que el compuesto de fosfaceno no contenga ningún átomo de halógeno sino que tenga una estructura de fosfaceno en una molécula del mismo. Entre los ejemplos de un producto comercialmente disponible de un compuesto de fosfaceno se incluyen SPR-100, SA-100, SPB-100, SPB-100L (fabricados por Otsuka Chemical Co., Ltd.), y FP-100 y FP-110 (fabricados por Fushimi Co., Ltd.).

Se considera que el efecto retardante de la llama se debe a un efecto para promover la formación de un carburo, mostrado por el átomo de fósforo, y está influenciado por el contenido del átomo de fósforo en la composición de resina termocurable. En la presente invención, el contenido de un átomo de fósforo en la composición [A] de resina termocurable es preferiblemente de 1,2 a 4,0% en peso, y más preferiblemente de 1,4 a 4,0% en peso. Cuando el contenido de un átomo de fósforo es menor de 1,2% en peso, no necesariamente se obtiene el suficiente efecto retardante de llama. Cuando el contenido de un átomo de fósforo es más de 4,0% en peso, puede reducirse la resistencia al calor de un FRP, o una característica mecánica, en particular la rigidez o el valor Charpy de flexión por choque. En este caso, el contenido de fósforo (% en peso) se determina mediante una fórmula del peso de un átomo de fósforo (g)/el peso de la composición [A] de resina termocurable (g) X 100. El contenido de un átomo de fósforo en la composición [A] de resina termocurable puede determinarse mediante el anterior método de cálculo. Además, el contenido de un átomo de fósforo puede determinarse mediante análisis elemental orgánico de la composición [A] de resina termocurable o el FRP, o mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) del mismo.

Entre los retardantes de llama de fósforo anteriores, se utilizan preferiblemente un fosfato y un compuesto de fosfaceno, debido a su capacidad de obtener una resina curada con una excelente manejabilidad y un color transparente.

Entre los ejemplos de material de relleno inorgánico se incluyen borato de aluminio, carbonato cálcico, carbonato de silicio, nitruro de silicio, titanato de potasio, sulfato de magnesio básico, óxido de zinc, grafito, sulfato de calcio, borato de magnesio, óxido de magnesio, y un mineral de silicato. Particularmente, se utiliza preferiblemente un mineral de silicato. Entre los ejemplos de un producto de un mineral de silicato comercialmente disponible se incluye THIXOTROPIC AGENT DT 5039 (fabricado por Huntsman Japan K.K.). Añadiendo un mineral de silicato a la composición [A] de resina termocurable de la presente invención, se suprime adicionalmente el flujo hacia fuera de la composición [A] de resina termocurable de un pre-impregnado, y se obtiene un FRP de alta calidad durante el moldeo.

Entre los ejemplos de agentes desmoldeadores se incluyen un jabón metálico, una cera vegetal tal como una cera de polietileno o una cera de carnauba, un agente desmoldeador de éster de ácido graso, un aceite de silicona, una cera de origen animal, y un tensioactivo de flúor no iónico. La cantidad de mezcla del agente desmoldeador interno es preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso, y más preferiblemente de 0,2 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina termocurable. Se muestra de forma adecuada un efecto desmoldeador de una matriz de moldeo dentro de este rango.

Entre los ejemplos de un producto comercialmente disponible del agente desmoldeador se incluyen "MOLD WIZ (marca registrada)", INT1846 (fabricado por AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC.), Licowax S, Licowax P, Licowax OP, Licowax PE190, y Licowax PED (fabricados por Clariant Japan K.K.), y estearato de estearilo (SL-900A fabricado por Riken Vitamin Co., Ltd.)

#### (1-4) Método para producir la composición [A] de resina termocurable

La composición [A] de resina termocurable puede ser producida mezclando la resina (a) termocurable, las partículas (b) de espesante, y un agente de curado. El orden de mezclado de estos componentes no es relevante. Es decir, la composición [A] de resina termocurable puede ser producida produciendo una mezcla de resina termocurable obtenida mezclando la resina (a) termocurable y las partículas (b) de espesante y a continuación mezclando un agente de curado con esta mezcla de resina termocurable, o puede producirse mezclando la resina (a) termocurable, las partículas (b) de espesante, y un agente de curado al mismo tiempo.

Un método para producir la composición [A] de resina termocurable no está particularmente limitado, sino que puede utilizarse cualquier método conocido convencionalmente. Los ejemplos de la temperatura de mezclado incluyen un rango de 40 a 120°C. Cuando la temperatura es mayor de 120°C, puede reducirse la propiedad de impregnación en una capa de material reforzado con fibra debido al progreso parcial de una reacción de curado, o puede reducirse la estabilidad en almacenamiento de una composición de resina resultante o de un pre-impregnado producido utilizando la composición de resina. Cuando la temperatura es menor de 40°C, el mezclado puede resultar sustancialmente difícil debido a la alta viscosidad de la composición de resina. La temperatura de mezclado es preferiblemente de 50 a 100°C, y más preferiblemente de 50 a 90°C.

Puede utilizarse un dispositivo de máquina mezcladora conocida convencionalmente. Entre los ejemplos específicos del mismo se incluyen un molino de cilindros, una mezcladora planetaria, una amasadora, una extrusora, un mezclador Banbury, un recipiente de mezclado equipado con una paleta agitadora, y un depósito mezclador horizontal. Los componentes pueden mezclarse en ambiente o en una atmósfera de gas inerte. Cuando se realiza la mezcla en la atmósfera, es preferible una atmósfera en la que se controlan la temperatura y la humedad. La atmósfera no está particularmente limitada. Sin embargo, el mezclado se realiza preferiblemente en una atmósfera en la que se controla la temperatura para que sea una temperatura constante de 30°C o menos, o para que la humedad sea tan baja como para tener una humedad relativa del 50%RH o menor.

## (2) Pre-impregnado

El pre-impregnado de la presente invención incluye un material reforzado con fibra y la composición [A] de resina termocurable. Una capa de material reforzado con fibra se impregna con una parte o la totalidad de la composición [A] de resina termocurable, y la composición [A] de resina termocurable se integra con el material reforzado con fibra.

La forma del pre-impregnado de la presente invención puede ser una lámina de pre-impregnado que tiene fibras reforzadas conformado en forma de lámina, o un pre-impregnado en hilo que tiene fibras reforzadas conformado en forma de hilo.

El pre-impregnado de la presente invención utiliza una composición de resina que tiene originalmente una baja viscosidad. Por lo tanto, la capa de material reforzado con fibra se impregna fácilmente con la resina. Durante el calentamiento y el moldeo, la viscosidad de la composición de resina se ve aumentada utilizando las partículas (b) de espesante dentro de un rango de temperatura predeterminado. Por lo tanto, la composición [A] de resina termocurable tiene un rango de temperatura que presenta un cambio gradual en la viscosidad, y que puede suprimir el flujo de resina del pre-impregnado debido al moldeo dentro del rango de temperatura. Como resultado, un FRP producido utilizando el pre-impregnado de la presente invención casi no causa fallos en el moldeo, tal como la resina insuficiente. Por otra parte, un método para aumentar la viscosidad de una composición de resina en sí misma, seleccionando de forma apropiada la resina termocurable que va a ser utilizada o similar, o un método en la técnica relacionada para aumentar la viscosidad de la composición de resina disolviendo una resina termoplástica en la composición de resina, aumenta la viscosidad de la composición de resina en conjunto. En este caso, puede suprimirse el flujo de resina, pero se reduce la propiedad de impregnación de una composición de resina en una capa de material reforzado con fibra. Como resultado, un pre-impregnado producido utilizando una composición de resina de la técnica relacionada, la viscosidad de la cual haya sido aumentada de esta manera, tiene muchas partes no impregnadas de una resina, y se forman muchos huecos en un FRP producido utilizando dicho pre-impregnado.

El contenido (RC) de la composición [A] de resina termocurable es preferiblemente de 15 a 60% en peso, más preferiblemente de 20 a 50% en peso, y particularmente preferible de 25 a 45% en base al peso total del pre-impregnado. Cuando el contenido es menor de 15% en peso, puede generarse que un hueco o similar en un FRP resultante deteriore una característica mecánica o similar. Cuando el contenido es de más de 60% en peso, las fibras reforzadas pueden mostrar un efecto de refuerzo insuficiente que deteriora una característica mecánica o similar de un FRP resultante.

El contenido (RC) de la composición de resina termocurable se determina sumergiendo un pre-impregnado en ácido sulfúrico y eluyendo una composición de resina con la que se impregna el pre-impregnado. Específicamente, el contenido (RC) se determina mediante el siguiente método.

En primer lugar, se produce una pieza de ensayo cortando un pre-impregnado en un tamaño de 100 mm X 100 mm, y se mide el peso de la misma. Posteriormente, la pieza de ensayo del pre-impregnado se sumerge en ácido sulfúrico, y se lleva a ebullición, si fuera necesario. Una composición de resina con la que se impregna el pre-impregnado se descompone, de este modo, y se eluye en ácido sulfúrico. A partir de aquí, las fibras restantes se filtran y se lavan con ácido sulfúrico, y a continuación se secan para medir el peso de las fibras. El contenido de la composición de resina se calcula a partir de un cambio en el peso antes y después de la operación de descomposición con ácido sulfúrico.

Una forma del pre-impregnado de la presente invención incluye preferiblemente una capa de refuerzo que incluye un material reforzado con fibra y la composición [A] de resina termocurable con la que se impregna la capa de material reforzado con fibra, y una capa de recubrimiento de resina en una superficie de la capa de refuerzo. El grosor de la capa de recubrimiento de resina es preferiblemente de 2 a 50  $\mu\text{m}$ . Cuando el grosor de la capa de recubrimiento de resina es menos de 2, la adhesividad puede ser insuficiente para reducir la aptitud para el moldeo del pre-impregnado. Cuando la adhesividad de la capa de recubrimiento de resina es más de 50 puede ser difícil arrollar el pre-impregnado en forma de rodillo con un grosor uniforme lo que significativamente reduce la precisión del moldeo. La adhesividad de la capa de recubrimiento de resina es preferiblemente de 5 a 45 y de forma particularmente preferible de 10 a 40  $\mu\text{m}$ .

10 (2-1) Material reforzado con fibra

Entre los ejemplos de material reforzado con fibra se incluyen un material base formado de una fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de carburo de silicio, fibra de poliéster, fibra cerámica, fibra de alúmina, fibra de boro, fibra metálica, fibra mineral, fibra de roca, y fibra en bloques. Entre estas fibras reforzadas, son preferibles la fibra de carbono, fibra de vidrio, y fibra de aramida. La fibra de carbono es más preferible debido a su capacidad para obtener un FRP que tenga una resistencia específica y un módulo elástico específico excelentes, un peso ligero y una alta resistencia. Es particularmente preferible la fibra de carbono de poliacrilonitrilo (PAN) en cuanto a una resistencia a la tracción excelente.

Cuando se utiliza fibra de PAN para una fibra reforzada, el módulo elástico de tracción de la misma es preferiblemente de 100 a 600 GPa, más preferiblemente de 200 a 500 GPa, y particularmente preferible de 230 a 450 GPa. La resistencia a la tracción es de 2000 a 10000 MPa, y preferiblemente de 3000 a 8000 MPa. El diámetro de la fibra de carbono es preferiblemente de 4 a 20 y más preferiblemente de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Mediante el uso de dicha fibra de carbono, puede mejorarse una característica mecánica de un FRP resultante.

El material reforzado con fibra es conformado preferiblemente en forma de lámina para su utilización. Entre los ejemplos de la lámina de material reforzado con fibra se incluye una lámina obtenida mediante estirado y disponiendo un gran número de fibras reforzadas en una dirección, una tela tejida bidireccional tal como un ligamento tafetán o un ligamento diagonal, una tela tejida multi-axial, una tela no tejida, una manta, una malla, un trenzado, y papel realizado de fibras reforzadas.

El grosor del material reforzado con fibra en forma de lámina es preferiblemente de 0,01 a 3 mm, y más preferiblemente de 0,1 a 1,5 mm. Estos materiales reforzados con fibra pueden contener un agente de encolado bien conocido en un contenido bien conocido.

Como el pre-impregnado de la presente invención, puede utilizarse un pre-impregnado de hilo en el que se conforma una fibra reforzada en forma de hilo. El pre-impregnado de hilo se produce mediante la separación de fibras de un pre-impregnado unidireccional en forma de lámina. El ancho del pre-impregnado de hilo es preferiblemente de 3 a 20 mm, y más preferiblemente de 6 a 10 mm. Preferiblemente, se produce el pre-impregnado cortando el pre-impregnado de hilo cortando el pre-impregnado de hilo en la dirección longitudinal. La longitud de la fibra es preferiblemente de 5 a 100 mm, y más preferiblemente de 10 a 50 mm. El pre-impregnado de fibra corto que ha sido cortado es conformado preferiblemente en forma de manta para producir una manta de pre-impregnado.

(2-2) Método para producir un pre-impregnado

Un método para producir el pre-impregnado de la presente invención no está particularmente limitado, sino que puede utilizarse cualquier método conocido convencionalmente. Específicamente, puede utilizarse de forma adecuada un método por fusión en caliente o un método con un disolvente.

El método por fusión en caliente es un método tal como sigue a continuación. Es decir, se forma una película de una composición de resina aplicando una composición de resina en un papel antiadhesivo para tener una forma de película fina, la película de la composición de resina es laminada sobre un material reforzado con fibra y se calienta bajo presión, y la capa de material reforzado con fibra se impregna de este modo con la composición de resina.

Un método para formar una película de la composición de resina, a partir de una composición de resina no está particularmente limitada, sino que se puede utilizar un método conocido convencionalmente. Específicamente, puede obtenerse una película de una composición de resina mediante colada de una composición de resina en un soporte tal como un papel antiadhesivo o una película utilizando una boquilla de extrusora, un aplicador, una máquina de recubrimiento con rodillos invertidos, recubrimiento con rasqueta de tipo coma, o similar. La temperatura de la resina cuando se produce la película se determina de forma apropiada de acuerdo con la composición o la viscosidad de la composición de resina. Específicamente, se utilizan de forma adecuada las mismas condiciones de temperatura que la temperatura de mezclado en el anterior método para producir una composición de resina

termocurable. La impregnación de la composición de resina en la capa de material reforzado con fibra puede realizarse una vez o múltiples veces.

5 El método con disolvente es un método tal como sigue a continuación. Es decir, se forma una composición de resina termocurable en forma de barniz utilizando un disolvente adecuado, y se impregna una capa de material reforzado con fibra con el barniz.

El pre-impregnado de la presente invención puede producirse de forma adecuada mediante el método de fusión en caliente que no utiliza disolvente, entre estos métodos convencionales.

10 Cuando una capa de material reforzado con fibra se impregna con una película de una composición de resina termocurable mediante el método de fusión en caliente, la temperatura de impregnación es preferiblemente de 50 a 120°C. Cuando la temperatura de impregnación es menor de 50°C, la película de composición de resina termocurable puede tener una alta viscosidad, y la capa de material reforzado con fibra no se impregna necesariamente con la película de la composición de resina termocurable. Cuando la temperatura de impregnación es mayor de 120°C, puede reducirse la estabilidad en almacenamiento de un pre-impregnado resultante o la propiedad de drapeado debido al progreso de una reacción de curado de la composición de resina termocurable. La temperatura de impregnación es más preferiblemente de 60 a 110°C, y de forma particularmente preferible de 70 a 15 100°C.

Cuando una capa de material reforzado con fibra se impregna con una película de una composición de resina termocurable mediante el método de fusión en caliente, la presión de impregnación se determina de forma apropiada considerando la viscosidad de la composición de resina, el flujo de resina o similar.

### 20 (3) Material compuesto reforzado con fibra (FRP)

Puede obtenerse un FRP mediante curado del pre-impregnado de la presente invención calentando y presurizando el pre-impregnado bajo condiciones específicas. Entre los ejemplos de un método para la producción de un FRP utilizando el pre-impregnado de la presente invención se incluyen el moldeo por prensado, moldeo por presión interna, y moldeo por presión mediante vacío.

#### 25 (3-1) Método de moldeo por prensado

30 Como un método para la producción de un FRP de la presente invención, es preferible el método de moldeo por prensado desde el punto de vista de obtener un FRP con una alta productividad y una alta calidad, utilizando características de la composición [A] de resina termocurable incluida en el pre-impregnado. Un FRP se produce mediante el método de moldeo por prensado calentando y presurizando el pre-impregnado de la presente invención, o se forma una preforma laminando el pre-impregnado de la presente invención utilizando una matriz de moldeo. La matriz de moldeo se calienta previamente, preferiblemente a una temperatura de curado.

35 La temperatura de la matriz de moldeo durante el moldeo por prensado es preferiblemente de 130 a 170°C. Dentro de este rango de temperatura, la viscosidad de la composición [A] de resina termocurable de la presente invención es constante o se ve aumentada gradualmente. Mediante la temperatura de moldeo de 130°C o mayor, puede generarse suficientemente la reacción de curado, y puede obtenerse un FRP con una alta productividad. Mediante una temperatura de moldeo de 170°C o menor, la viscosidad de la resina no es demasiado baja, y puede suprimirse el exceso de flujo de una resina en la matriz de moldeo. Como resultado, puede suprimirse el flujo hacia afuera de una resina desde la matriz de moldeo o la formación de serpenteo de la fibra. Por lo tanto, se obtiene un FRP de alta calidad.

40 El pre-impregnado que se coloca en la matriz de moldeo se mantiene preferiblemente en la matriz de moldeo a la anterior temperatura durante 10 a 90 segundos antes de ser presurizado. De esta manera, la viscosidad de la composición [A] de resina termocurable puede ser aumentada suficientemente, debido al suficiente hinchamiento de las partículas (b) de espesante en la composición [A] de resina termocurable. El aumento de la viscosidad suprime el flujo hacia fuera de la composición [A] de resina termocurable del pre-impregnado. El pre-impregnado se somete a moldeo por prensado dentro de un rango de temperatura que tiene un pequeño cambio en la viscosidad de la 45 composición [A] de resina termocurable, y por lo tanto prácticamente no se genera ninguna parte no impregnada en un FRP resultante.

50 La presión durante el moldeo es de 0,2 a 10 MPa. Con una presión de 0,2 MPa o más, se obtiene un flujo moderado de la resina, y puede evitarse una mala apariencia o la generación de un hueco. Además, el pre-impregnado se adhiere suficientemente a la matriz de moldeo, y por lo tanto puede producirse un FRP con una apariencia excelente. Una presión de 10 MPa o menos hace que la resina no fluya en exceso, y por lo tanto prácticamente no tiene lugar una mala apariencia de un FRP resultante. Además, no se aplica un exceso de carga a la matriz de moldeo, y por lo tanto prácticamente no tiene lugar la deformación de la matriz de moldeo o similar.

(3-2) Método de moldeo por presión interna

Como método para producir un FRP de la presente invención, se utiliza también preferiblemente un método de moldeo por presión interna. El método de moldeo por presión interna es un método tal como sigue a continuación. Es decir, un pre-impregnado se dispone en el exterior de una bolsa de presión interna en forma de bolsa para obtener un pre-impregnado laminado con la bolsa de presión interna en el mismo. Este laminado pre-impregnado se dispone en una matriz de moldeo, la matriz de moldeo se fija, y la bolsa de presión interna se expande en la matriz de moldeo. El pre-impregnado se inscribe de este modo en la pared interna de la matriz de moldeo, y se calienta y cura en este estado.

Se describirá un método para producir un FRP mediante el método de moldeo por presión interna. Primero, el pre-impregnado de la presente invención se dispone en cada una de entre la matriz de moldeo superior de una matriz de moldeo y una matriz de moldeo inferior de la misma. Posteriormente, una bolsa de presión interna se sitúa entre la matriz de moldeo superior y la matriz de moldeo inferior en cada una de las cuales se dispone el pre-impregnado, y la matriz superior y la matriz inferior se fijan. Se obtiene de este modo un laminado pre-impregnado que tiene la bolsa de presión interna en el mismo. De aquí en adelante, el pre-impregnado en la matriz de moldeo se inscribe en la pared interna de la matriz de moldeo aumentando de volumen la bolsa de presión interna en la matriz de moldeo, y el pre-impregnado se calienta y se cura calentando la matriz de moldeo en este estado. Después de un lapso de tiempo predeterminado, se extrae un artículo moldeado de la matriz de moldeo, y se retira la bolsa de presión interna para obtener un FRP.

La matriz de moldeo es preferiblemente precalentada a una temperatura de curado antes de que esté dispuesto el pre-impregnado desde el punto de vista de la productividad.

El material de la bolsa de presión interna es preferiblemente un material que tiene flexibilidad y excelente resistencia al calor, tal como nailon o caucho de siliconas.

La temperatura en la matriz de moldeo durante el moldeo por presión interna es preferiblemente 130 a 170°C. Dentro de este rango de temperatura, la viscosidad de la composición [A] de resina termocurable de la presente invención es constante o es aumentada gradualmente. Mediante la temperatura de 130°C o mayor, puede generarse suficientemente una reacción de curado, y puede obtenerse un FRP con alta productividad. Mediante la temperatura de moldeo de 170°C o menor, la viscosidad de la resina no es demasiado baja, y puede suprimirse un exceso de flujo de una resina en la matriz de moldeo. Como resultado, se suprime un flujo hacia fuera de una resina de la matriz de moldeo o la formación de serpienteo, y se obtiene un FRP de alta calidad.

La presión durante el moldeo es de 0,2 a 2 MPa. Con una presión de 0,2 MPa o más, se obtiene un flujo moderado de la resina y puede evitarse una mala apariencia o la generación de un hueco. Además, el pre-impregnado se adhiere suficientemente a la matriz de moldeo, y por lo tanto se puede obtener un FRP con una apariencia excelente. Con una presión de 2 MPa o más, la bolsa de presión interna que tiene flexibilidad, tal como nailon o caucho de siliconas, no se rompe fácilmente.

(3-3) Método de moldeo por presión mediante vacío

Como método para producir un FRP de la presente invención, se utiliza también preferiblemente un método de moldeo por presión mediante vacío. El método de moldeo por presión mediante vacío es un método tal como sigue a continuación. Es decir, se disponen secuencialmente un pre-impregnado y una bolsa de película en la matriz de moldeo inferior de una matriz de moldeo, y el pre-impregnado se sella entre la matriz de moldeo inferior y la bolsa de película. Se pone al vacío un espacio formado por la matriz de moldeo inferior y la bolsa de película, y el interior de una cavidad de la matriz de moldeo formada fijando la matriz de moldeo superior, y la matriz de moldeo inferior se presuriza con aire, y el pre-impregnado es calentado y curado.

Se describirá un método para producir un FRP mediante el método de moldeo por presión mediante vacío. En primer lugar, el pre-impregnado de la presente invención se dispone en la matriz de moldeo inferior de una matriz de moldeo. Posteriormente, una bolsa de película es apilada en el pre-impregnado, y el pre-impregnado se sella entre la matriz de moldeo inferior y la bolsa de película. De aquí en adelante, se pone al vacío un espacio formado por la matriz de moldeo inferior y la bolsa de película, y el pre-impregnado se pone en contacto con la matriz de moldeo inferior. Además, el interior de una cavidad de la matriz de moldeo formada fijando la matriz de moldeo, se presuriza con el aire y el pre-impregnado se pone en estrecho contacto adicionalmente con la matriz de moldeo inferior. El pre-impregnado es calentado y curado calentándolo en este estado. Después de un lapso de tiempo predeterminado, un artículo moldeado se extrae de la matriz de moldeo, y la bolsa de presión interna se retira para obtener un FRP.

La matriz de moldeo inferior tiene preferiblemente una estructura de calentamiento capaz de ser calentada rápidamente, desde un punto de vista de la productividad.

Un material de la bolsa de película es preferiblemente un material que tiene flexibilidad y una resistencia al calor excelente, tal como nailon o un caucho de siliconas.

5 Preferiblemente, el pre-impregnado y la bolsa de película se apilan a la temperatura de moldeo de 20 a 50°C y se obtiene un estado de vacío, y a continuación la matriz de moldeo se calienta de 130 a 170°C a una velocidad de aumento de la temperatura de 2 a 100°C/min. Dentro de este rango de temperatura, la viscosidad de la composición [A] de resina termocurable de la presente invención es constante o se aumenta gradualmente. Con la temperatura de moldeo de 130°C o mayor puede generarse suficientemente una reacción de curado, y puede obtenerse un FRP con alta productividad. Con la temperatura de moldeo de 170°C o menor, la viscosidad de la resina no es demasiado baja, puede suprimirse el exceso de flujo de una resina en la matriz de moldeo, y puede suprimirse el flujo hacia fuera de la resina de la matriz de moldeo o la formación de serpenteo de la fibra. Por lo tanto se obtiene un FRP de alta calidad.

15 La presión durante el moldeo es de 0,2 a 2 MPa. Con una presión de 0,2 MPa o más, se obtiene un flujo moderado de la resina, y puede evitarse una mala apariencia o la generación de un hueco. Además, el pre-impregnado se adhiere suficientemente a la matriz de moldeo, y por lo tanto se puede obtener un FRP con una apariencia excelente. Con una presión de 2 MPa o menor, una bolsa de película que tiene flexibilidad, tal como nailon o caucho de siliconas, no se rompe fácilmente.

El tiempo de curado en el método de producción de la presente invención es de 1 a 10 minutos, más reducido que en la técnica relacionada. Es decir, puede producirse un FRP de alta calidad con alta productividad.

20 De acuerdo con el método de producción de la presente invención descrito anteriormente, puede suprimirse un fallo en una matriz de moldeo durante el moldeo. Además, puede obtenerse un FRP de alta calidad con una mala apariencia, rendimiento pobre, o similar con una alta productividad.

#### EJEMPLOS

25 De aquí en adelante, la presente invención se describirá de forma más específica con Ejemplos, pero no se limita a estos Ejemplos. A continuación se describirán los componentes y el método de ensayo utilizados en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos.

(Fibra de Carbono)

"Tenax (marca registrada)" HTS40-12K: (resistencia a la tracción: 4.2 GPa, módulo elástico de tracción: 240 GPa, fabricado por Toho Tenax Co., Ltd.)

(Resina termocurable)

30 "jER (marca registrada)" 154: (resina epoxi de tipo novolaca de fenol semisólida fabricada por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)

"jER (marca registrada)" 828: (resina epoxi de bisfenol A líquida fabricada por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)

"jER (marca registrada)" 834: (resina epoxi de bisfenol A líquida fabricada por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)

"jER (marca registrada)" 1001: (resina epoxi de bisfenol A sólida fabricada por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)

35 "Epotohto (marca registrada)" 704: (resina epoxi de tipo novolaca de cresol fabricada por Nippon Steel and Sumitomo Chemical Co. Ltd.)

"Neopol (marca registrada)" 8026: (resina de éster de vinilo líquida fabricada por Japan U-Pica Company Ltd.)

"Ripoxy (marca registrada)" V-60: (resina de éster de vinilo sólida fabricada por Showa Denko K.K.)

(Agente de curado)

40 Dicy7:(diciandiamida fabricada por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)

"Omicure (marca registrada)" 24:

(2,4'-tolueno-bis(3,3-dimetilurea) fabricado por PTI Japan Corporation)



## ES 2 759 098 T3

- "Omicure (marca registrada)" 52: (4,4'-metileno bis(difenil dimetil urea) fabricado por PTI Japan Corporation)
- DCMU-99: (3,4-diclorofenil-1,1-dimetilurea fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.)
- 2P4MHZ-PW: (2-fenil-4-metil-5-hidroximetil-imidazol fabricado por Shikoku Chemicals Corporation)
- 5 "Novacure (marca registrada)" HX3748: (compuesto de imidazol microencapsulado fabricado por Asahi Kasei E-materials Corporation)
- "Amicure (marca registrada)" VDH: (compuesto de hidrazida fabricado por Ajinomoto Fine-Techno Co., Ltd.)
- Perbutilo D :(peróxido orgánico fabricado por NOF Corporation)
- (Partículas de espesante)
- 10 "Zefiac (marca registrada)" F320: (polímero de metacrilato de alquilo), grado medio de polimerización 30.000, fabricado por Aika Kogyo Co., Ltd.)
- "Zefiac (marca registrada)" F325: (polímero de metacrilato de alquilo), grado medio de polimerización 4.000, fabricado por Aika Kogyo Co., Ltd.)
- "Zefiac (marca registrada)" F351: (copolímero acrílico con estructura núcleo-cubierta) fabricado por Aika Kogyo Co., Ltd.)
- 15 (Otros: retardante de llama)
- PX-200: (resorcinol bis (di-2,6-xilil) fosfato, contenido de fósforo: 9,0% en peso, fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.)
- SPB-100: (éster fenílico del ácido fosfonitrílico, contenido de fósforo: 13,4% en peso, fabricado por Otsuka Chemical Co., Ltd.)
- 20 (Otros: material de relleno inorgánico)
- THIXOTROPIC AGENT DT-5039 (fabricado por Huntsman Japan K.K.)
- (Otros: agente desmoldeador interno)
- "MOLD WIZ (marca registrada)" INT1846 (fabricado por AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC.)
- Licowax E (fabricado por Clariant Japan Co., Ltd.)
- 25 (Otros: partículas de resina termoplástica)
- Partículas E2020P: partículas obtenidas molturando poliéter sulfona (nombre comercial: Ultra zone E2020P fabricado por BASF SE, peso molecular medio: 32.000) para tener un diámetro medio de partícula de 10 µm
- (Ejemplos 1-16, Ejemplos Comparativos 1-7)
- (1) Preparación de la composición de resina termocurable
- 30 Se añadió una cantidad predeterminada de una resina termocurable en una amasadora en una relación descrita en las Tablas 1 a 4. La temperatura se elevó a 150°C mientras se amasaba la resina termocurable, y se disolvió completamente el componente sólido. De aquí en adelante, la temperatura se redujo a una temperatura de 60°C mientras se amasaba la resina termocurable. Se añadió un agente de curado, partículas de espesante y similar en una relación descrita en las Tablas 1 a 4. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos, y se dispersó de este modo uniformemente para obtener una composición de resina termocurable.
- 35
- (2) Tiempo de gel de la composición de resina termocurable
- Como muestra, se prepararon 3g de la composición de resina termocurable. El tiempo de gel se midió a una temperatura de 150°C utilizando un dispositivo de medición de las propiedades de curado y endurecimiento de

marca "curelastometer" IIF-120 (fabricado por JSR Trading Co., Ltd.) para hacer un seguimiento del curado de una resina.

(3) Evaluación de las viscosidades de la mezcla de resina termocurable y la composición termocurable

5 Se utilizó un reómetro ARES-RDA fabricado por Rheometrics Inc. El grosor de la resina entre placas paralelas, cada una con un diámetro de 25 mm, fue de 0,5mm. La viscosidad se midió hasta 180°C a una velocidad de aumento de temperatura de 2°C/min a una velocidad angular de 10 rad/s. Se midió la viscosidad R más baja y la viscosidad de la composición de resina termocurable a 50°C utilizando la curva de temperatura-viscosidad obtenida.

10 Para la viscosidad S obtenida después de que la mezcla de resina termocurable se mantuviera a 150°C durante 30 segundos, se midió la viscosidad después de mantener la mezcla de resina termocurable a 150°C durante 30 segundos después de que se elevara la temperatura a 150°C a una velocidad de aumento de la temperatura de 40°C/min, a una velocidad angular de 10 rad/s utilizando un reómetro ARES-RDA fabricado por Rheometrics Inc., con un grosor de una resina de 0,5 mm entre las placas paralelas, cada una con un diámetro de 25 mm.

(4) Producción de un pre-impregnado

15 Se produjo un pre-impregnado de la siguiente forma. La composición de resina termocurable obtenida anteriormente se aplicó sobre un papel antiadhesivo utilizando una máquina de recubrimiento de rodillos invertidos para producir una película de resina con una masa por área de unidad de 50 g/m<sup>2</sup>. Posteriormente, las fibras de carbono se dispusieron en una dirección de tal manera que la masa de fibra por unidad de superficie fue de 200 g/m<sup>2</sup> para producir una capa de material reforzado con fibra en forma de lámina. Las anteriores películas de resina fueron apiladas en ambas superficies de esta capa de material reforzado con fibra y se calentaron y presurizaron a una temperatura de 95°C y a una presión de 0,2 MPa para producir un pre-impregnado unidireccional con un contenido en fibra de carbono de 67% en peso.

(5) Medición de la cantidad (%) de flujo de resina en el pre-impregnado

25 El pre-impregnado obtenido anteriormente se cortó en un tamaño de 150 mm X 150 mm para obtener un laminado pre-impregnado con cinco capas laminadas de 0°/90°/0°/90°/0°. Se calentaron previamente una matriz de moldeo superior de una matriz de moldeo y una matriz de moldeo inferior de la misma a 150°C. El anterior laminado pre-impregnado se dispuso en la matriz de moldeo inferior, y la matriz de moldeo superior se bajó inmediatamente para cerrar la matriz de moldeo. La resina en el pre-impregnado se calentó y se espesó manteniendo la presión a 0,1 MPa durante 30 segundos. De aquí en adelante, el laminado pre-impregnado fue curado calentándolo y presurizándolo a una presión de 2 MPa durante cinco minutos. Posteriormente, se extrajo un producto moldeado de la matriz de moldeo para obtener un FRP. Se midió la masa antes y después del moldeo, y se calculó la cantidad (%) de flujo de resina en el pre-impregnado.

W1: masa del laminado pre-impregnado antes del moldeo (g)

W2: masa del producto moldeado después del moldeo (después de eliminar la rebaba de la resina) (g)

$$\text{Cantidad (\%)} \text{ de flujo de resina en el pre-impregnado} = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

35 (6) Medición de defectos internos de un FRP y evaluación de los mismos

Se midió un FRP obtenido después de la medición del flujo de resina en el pre-impregnado utilizando un detector de control por ultrasonidos (SDS-3600: fabricado por Nippon Clout Kramer Co., Ltd.) mediante un método de doble transmisión a una frecuencia de 5 Hz y un grado de amplificación de 19 dB. Se evaluó un FRP calculando una relación de un umbral de 50% o menor con respecto al área medida.

40 Evaluación de defectos internos

O: muy bueno: La relación de un umbral de 50% o menor es menos de 1,0%.

Δ: bueno: La relación de un umbral de 50% o menor es 1,0% o más y menos de 3,0%.

X: malo: La relación de un umbral de 50% o menor es de 3,0% o más.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	
Composición [A] de resina termocurable	Mezcla de resina termocurable	JER 154	65	60	65	80	40	65	
		Resina epoxi	15	15	5	40		15	
		JER 834	30						
		JER 1001	20	20	30	20	20	20	
	Partículas (b) de espesante	Zefiac F320	12	20	12	10	12	10	15
		Zefiac F325							
		Zefiac F351							
	Agente de curado	Viscosidad de la mezcla de resina S (Pa·S)	35	160	27	28	38	45	44
		Dicy7	5	5	8	5		6	
		Omicure 24	4					5	5
Omicure 52				6					
DCMU-99			5						
2P4MHZ					5				
Novacure HX3748						30			
Otros aditivos	Amicure VDH						13		
	DT-5039						4		
	PX-200								
	SPB-100								

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
50°C viscosidad (Pa·S)	120	230	98	310	740	250	340
Propiedad de la composición [A] de resina termocurable	2	1,4	2,4	2,4	1,2	4	2.5
Viscosidad R más baja (Pa·S)							
S/R	18	107	11	12	32	11	18
Tiempo de gel [s] (150°C)	70	70	55	70	55	60	50
flujo de resina en el pre-impregnado [% en peso] (150°C)	1	0,2	0,8	0,7	0,3	0,8	0,3
defectos internos del CFRP	○	○	○	○	○	○	○

[Tabla 2]

		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	
Composición [A] de resina termocurable	Mezcla de resina termocurable	JER 154	65	60	60	60	40	35	20	
		JER 828								
		JER 834	15	15	25	25	30	40	40	50
		JER 1001	20	20	15	15	10	20		
		YDCN-704							25	30
	Partículas de espesante	Zefiac F320			12		12	10	10	12
		Zefiac F325	12	15		15				
		Zefiac F351								
	Agente de curado	Viscosidad de la mezcla de resina S [Pa·S]	30	35	34	30	27	45	44	48
		Dicy7	8	6	8	8	8	6	5	7
Otros aditivos	Omicure 24						5		7	
	Omicure 52	6	5	6	6	6		6		
	DT-5039		4				4	4	3	
	PX-200			10						
	SPB-100			20	25					
	INT1846								1	
Licowax E					1					

[continuación]

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Propiedad de la composición [A] de resina termocurable	50 °C viscosidad [Pa·S]	130	114	105	135	110	280	300
	viscosidad R más baja [Pa·S]	2	3	1,5	1,5	2	4	6
	S/R	15	12	23	20	13	11	8
flujo de resina en el pre-impregnado [% en peso] (150°C) defectos internos del CFRP	Tiempo de gel [s] (150°C)	55	60	90	85	55	60	50
		0,5	0,5	1,5	1,5	0,8	0,9	0,7
	○	○	△	○	○	○	○	○

[Tabla 3]

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	
Mezcla de resina termocurable	jER 154	65	65	60	50	65	
	jER 828			25			
	jER 834	15	15	15		5	
	JER 1001	20	20	20	15	25	
	YDCN-704					25	
	Zefiac F320				35	10	
	Zefiac F325						
	Zefiac F351			12			
	Viscosidad de la mezcla de resina [Pa·S]	0,2	0,2	4	350	110	8
	Dicy7	5	5	5	6	5	5
Composición de resina termocurable	Omicure 24	4	4	4	5	5	
	Omicure 52						
	DCMU-99					4	
	2P4MHZ						
	Novacure HX3748						
	Amicure VDH						
	DT-5039		5		2	5	
	PX-200						
	E2020P						10
	Agente de curado						
Otros aditivos							

(continuación)

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Propiedad de la composición de resina termocurable	50 °C viscosity [Pa·S]	92	140	103	350	1200	300
	Viscosidad R más baja [Pa·S]	0,5	0,5	1	1,4	25	2,5
	S/R	0,4	0,4	4	250	4,4	3,2
	Tiempo de gel [s] (150°C)	70	70	70	60	65	80
flujo de resina en el pre-impregnado [% en peso] (150°C)		9,5	9	8,5	0,8	0,7	8
defectos internos del CFRP		×	×	×	×	×	×



[Tabla 4]

				Ejemplo 16	Ejemplo Comparativo 7
Composición de resina termocurable	Mezcla de resina termocurable	resina de éster de vinilo	Neopol 8026	60	50
			Ripoxy V-60	40	50
		Partículas de espesante	Zefiac F320	20	
		Viscosidad de la mezcla de resina S [Pa·S]		35	1,5
	Agente de curado	Perbutilo D		3	3
	Otros aditivos	DT-5039		3	3
	Propiedad de la composición de resina termocurable	50 °C viscosidad [Pa·S]		250	120
		Viscosidad R más baja [Pa·S]		2,5	0,5
		S/R		14	3
		Tiempo de gel [s] (150°C)		120	130
flujo de resina en el pre-impregnado [% en peso] (150°C)				2	9
defectos internos del CFRP				○	×

(Ejemplo 17)

La Fig. 3 ilustra una matriz de moldeo para moldear un FRP en forma de bandeja descrita en la Fig. 6 mediante un método de moldeo por prensado. El símbolo 31 indica una matriz de moldeo, el símbolo 32 indica una matriz de moldeo superior, y el símbolo 33 indica una matriz de moldeo inferior. En primer lugar, el pre-impregnado unidireccional obtenido en el Ejemplo 1 se cortó en un tamaño de 300 mm X 300 mm, y se laminaron cinco capas de 0°/90°/0°/90°/0° para obtener un laminado pre-impregnado. La matriz 32 de moldeo superior de la matriz 31 de moldeo y la matriz 33 de moldeo inferior de la misma se calentaron previamente a 150°C. El laminado pre-impregnado anterior se dispuso en la matriz 33 de moldeo inferior, y la matriz 32 de moldeo superior se bajó inmediatamente para cerrar la matriz 31 de moldeo. La resina en el pre-impregnado se espesó manteniendo el laminado pre-impregnado a 0,1 MPa durante 15 segundos. De aquí en adelante, el laminado pre-impregnado fue curado calentándolo y presurizándolo a una presión de 2 MPa durante cinco minutos. Un FRP (Fig. 6) extraído de la matriz de moldeo no presentó alteración alguna en las fibras en la superficie del mismo o hueco alguno, y presentó una excelente apariencia.

(Ejemplo 18)

La Fig. 4 ilustra una matriz de moldeo para moldear un FRP en forma de tubo elíptico mediante moldeo por presión interna. En la Fig. 4, el símbolo 41 indica una matriz de moldeo, el símbolo 42 indica una matriz de moldeo superior, y el símbolo 43 indica una matriz de moldeo inferior.

El pre-impregnado obtenido en el Ejemplo 1 se cortó en un tamaño de 200 mm en ancho X 300 mm de largo, y cinco capas de 0°/90°/0°/90°/0° fueron laminadas en forma de tubo elíptico para obtener un preforma 44 hueca. Una bolsa 46 de presión interna de nailon en forma de bolsa se dispuso en el interior 45 de la preforma 44. La matriz 41 de moldeo se calentó previamente a 150°C. La preforma 44 que incluye la bolsa 46 de presión interna se dispuso en la matriz 43 de moldeo inferior, y la matriz 42 de moldeo superior se bajó inmediatamente para su fijación. De aquí en adelante, se añadió una presión de aire de 0,5 MPa en el interior de la bolsa 46 de presión interna, y la preforma 44 fue curada calentándola y presurizándola en este estado durante cinco minutos. Se extrajo un producto moldeado de la matriz de moldeo, y la bolsa de presión interna se retiró para obtener un FRP en forma de tubo elíptico. El FRP resultante no presentó alteración alguna de las fibras en la superficie del mismo o hueco alguno, y presentó una excelente apariencia.

(Ejemplo 19)

La Fig. 5 ilustra una matriz de moldeo para moldear un FRP en forma de bandeja descrito en la Fig. 6, mediante un método de moldeo por presión mediante vacío. En la Fig. 5, el símbolo 51 indica una matriz de moldeo para el moldeo por presión interna, el símbolo 52 indica una matriz de moldeo superior, y el símbolo 53 indica una matriz de moldeo inferior. El pre-impregnado unidireccional obtenido en el Ejemplo 1 se cortó en un tamaño de 300 mm X 300 mm, y se laminaron cinco capas de 0°/90°/0°/90°/0° en la matriz 53 de moldeo inferior de la matriz 51 de moldeo para obtener un laminado 54 pre-impregnado. A partir de ahí, se apiló una bolsa 56 de película de nailon en el laminado 54 pre-impregnado para sellar el laminado 54 pre-impregnado entre la matriz 53 de moldeo inferior y la bolsa 56 de película. Posteriormente, se dejó al vacío un espacio formado por la matriz 53 de moldeo inferior y la bolsa 56 de película. De aquí en adelante, la matriz 52 de moldeo superior y la matriz 53 de moldeo inferior se dispusieron en una prensa de platos calientes calentada a 160°C, y se fijaron con un aparato de prensado. Se introdujo aire en un espacio 55 entre la matriz 52 de moldeo superior y la matriz 53 de moldeo inferior, y se aplicó una presión de 0,5 MPa al mismo. El laminado 54 pre-impregnado fue curado calentándolo y presurizándolo en este estado a 150°C durante cinco minutos. Se extrajo un producto moldeado de la matriz de moldeo, y la bolsa 56 de película se retiró para obtener un FRP en forma de bandeja (Fig. 6). El FRP resultante no presentó alteración alguna de las fibras o hueco alguno, y presentó una apariencia excelente.

(Ejemplo 20)

El pre-impregnado unidireccional obtenido en el Ejemplo 1 se sometió a separación de las fibras longitudinales para tener un ancho de 6 mm, y se cortó para tener un largo de fibra de 50 mm para producir un pre-impregnado de fibras cortas. Este impregnado de fibras cortas se pulverizó en un plano para producir un pre-impregnado de fibras cortas de tipo manta. Se produjo un pre-impregnado de fibras cortas de tipo manta. El pre-impregnado de fibras cortas de tipo manta se ajustó para tener una masa por unidad de superficie de 2500 g/m<sup>2</sup>, y se cortó en un tamaño de 250 mm X 250 mm.

La matriz 32 de moldeo superior de la matriz 31 de moldeo en la Fig. 3 y la matriz 33 de moldeo inferior de la misma se calentaron previamente a 150°C. El anterior pre-impregnado de fibras cortas de tipo manta se dispuso en la matriz 33 de moldeo inferior, y la matriz 32 de moldeo superior se bajó inmediatamente para cerrar la matriz de moldeo. La resina en el pre-impregnado se calentó y se espesó manteniendo el pre-impregnado a 0,5 MPa durante 10 segundos. De aquí en adelante, el pre-impregnado fue curado calentándolo y presurizándolo a una presión de 5 MPa durante cinco minutos. Un FRP (Fig. 6) extraído de la matriz de moldeo presentó un flujo de la resina hasta un extremo del pre-impregnado de fibras cortas, no presentó huecos, y presentó una apariencia excelente.

Lista de símbolos de referencia

11, 13, 15, 17, 19 temperatura

12 curva de viscosidad de la mezcla de resina termocurable

14 curva de viscosidad de la resina (a) termocurable

16 curva de viscosidad que indica un cambio en la viscosidad de una mezcla conocida convencionalmente que incluye una resina (a) termocurable y otras partículas de resina termoplástica.

20 curva de viscosidad de la composición [A] de resina termocurable

22 curva de viscosidad de una composición de resina en la técnica relacionada

31 matriz de moldeo por prensado

32 matriz de moldeo superior

33 matriz de moldeo inferior

41 matriz de moldeo para moldeo por presión interna

42 matriz de moldeo superior

43 matriz de moldeo inferior

44 preforma

45 45 cavidad

46 bolsa de presión interna

51 matriz de moldeo para moldeo por presión interna

52 matriz de moldeo superior

53 matriz de moldeo inferior

5 54 laminado pre-impregnado

55 cavidad

56 bolsa de película

60 producto moldeado

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de resina termocurable que comprende:

(1) una mezcla de resina termocurable que contiene una resina (a) termocurable formada de una resina epoxi y partículas (b) de un espesante y que tiene un contenido de 5 a 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina (a) termocurable, donde la mezcla de resina termocurable muestra una viscosidad S de 10 a 300 Pa·s a una temperatura de 150°C, obtenida después de que la mezcla de resina termocurable se mantiene a una temperatura de 150°C durante 30 segundos después elevar la temperatura a 150°C a una velocidad de aumento de temperatura de 40°C/min a una velocidad angular de 10 rad/s, y

(2) un agente de curado que tiene un contenido de 5 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina (a) termocurable, en donde

la composición de la resina termocurable muestra la viscosidad R más baja a una temperatura de 80 a 120°C de 0,1 a 10 Pa·s, y la viscosidad R más baja se mide utilizando una curva de temperatura-viscosidad obtenida a partir de la medición hasta 180°C a una velocidad de aumento de la temperatura de 2°C/min a una velocidad angular de 10 rad/s, en donde la viscosidad R y la viscosidad S se determinan de acuerdo con la descripción, y

la viscosidad S y la viscosidad R más baja satisfacen la fórmula (1)

$$5 < S / R < 200 \quad \text{fórmula (1),}$$

en donde las partículas (b) de un espesante están formadas de un polímero constituido por una o más unidades de polimerización seleccionadas del grupo que consiste en un compuesto de metacrilato, un compuesto de acrilato, y un compuesto de vinilo, y

las partículas (b) de un espesante son capaces de aumentar la viscosidad de la composición de resina termocurable 10 veces o más, medida a 150°C después de que la mezcla termocurable se mantenga a 150°C durante 30 segundos, cuando las partículas (b) de espesante están contenidas en la composición con 10% en peso.

2. La composición de resina termocurable según la reivindicación 1, en donde la composición de resina termocurable tiene una viscosidad de 50 a 1000 Pa·s a una temperatura de 50°C, según se determina de acuerdo con la descripción.

3. La composición de resina termocurable según la reivindicación 1, en donde el tiempo de gel es de 40 a 200 segundos a una temperatura de 150°C.

4. Un pre-impregnado que incluye un material reforzado con fibra y la composición de resina termocurable según la reivindicación 1, en donde el material reforzado con fibra se impregna con una parte o la totalidad de la composición de resina termocurable.

5. El pre-impregnado según la reivindicación 4, en donde el material reforzado con fibra es una manta formada de fibras cortas que tienen una longitud de fibras de 5 a 100 mm.

6. Un método para producir un material compuesto reforzado con fibras, que comprende calentar y presurizar el pre-impregnado según la reivindicación 4 en una matriz de moldeo a una temperatura de 130 a 170°C a una presión de 0,2 a 10 MPa durante 1 a 10 minutos.

7. Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que comprende:

apilar el pre-impregnado según la reivindicación 4 en el exterior de una bolsa de presión interna en forma de bolsa para obtener una preforma con la bolsa de presión interna en la misma,

disponer la preforma en una matriz de moldeo, y

calentar y presurizar la preforma en la matriz de moldeo a una temperatura de 130 a 170°C a una presión de 0,2 a 2 MPa durante 1 a 10 minutos.

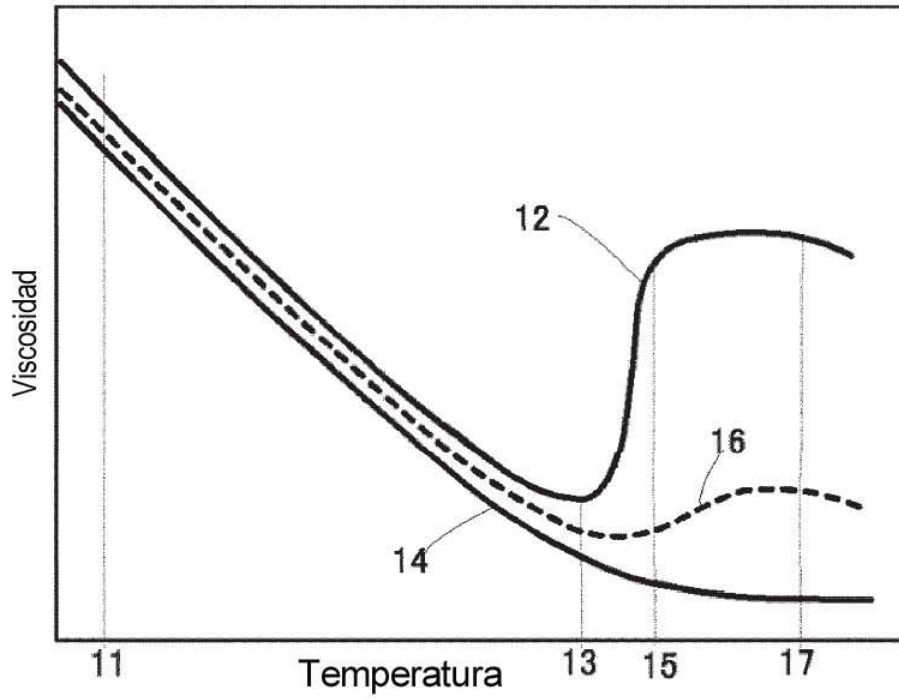
8. Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que comprende:

apilar el pre-impregnado según la reivindicación 4 y una bolsa de película en una matriz de moldeo secuencialmente para sellar el pre-impregnado entre la matriz de moldeo y la bolsa de película;

a continuación dejar al vacío un espacio formado por la matriz de moldeo y la bolsa de película; y

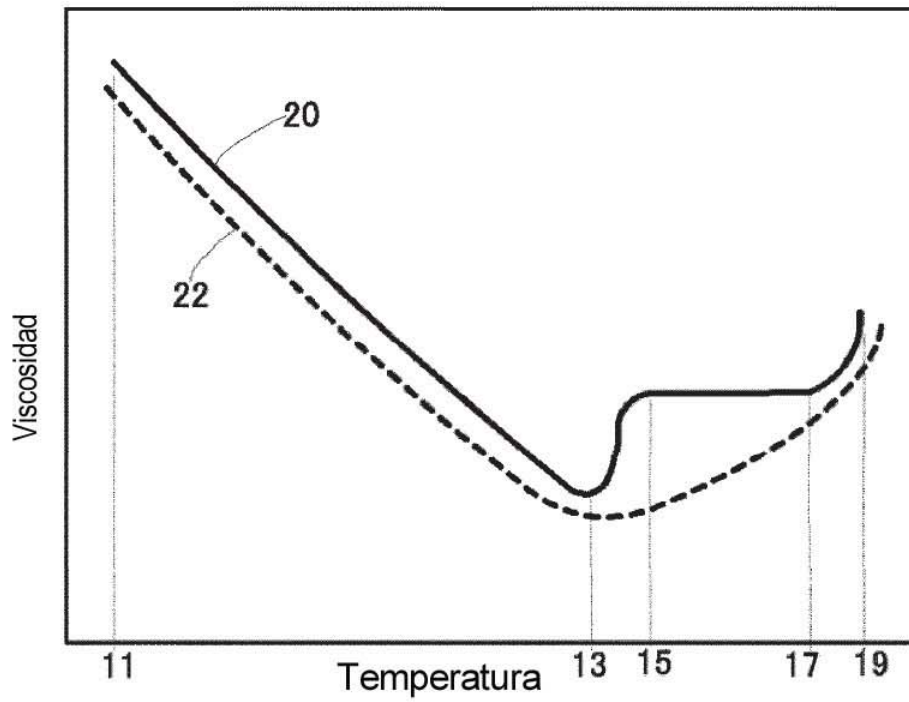
- 5 presurizar el interior de una cavidad de la matriz de moldeo formada fijando la matriz de moldeo con el aire para que tenga una presión de 0,2 a 2 MPa, calentar el pre-impregnado de 130 a 170°C a una velocidad de aumento de la temperatura de 2 a 100°C/min en la matriz de moldeo y presurizar el pre-impregnado a la temperatura durante 1 a 10 minutos.

[Fig.1]



**Fig.1**

[Fig.2]



**Fig.2**

[Fig.3]

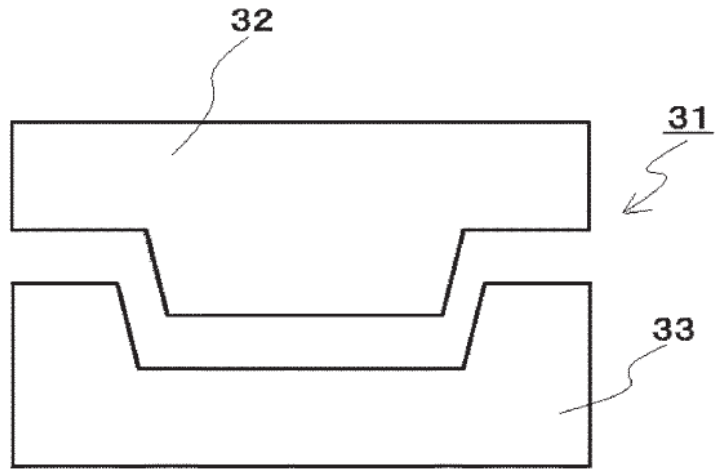


Fig.3

[Fig.4]

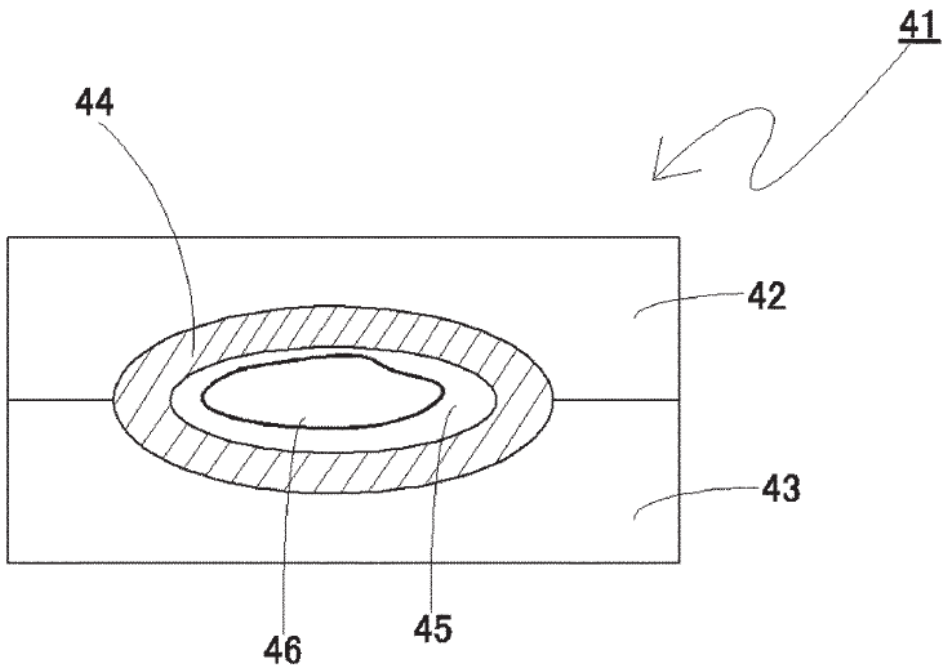


Fig.4

[Fig.5]

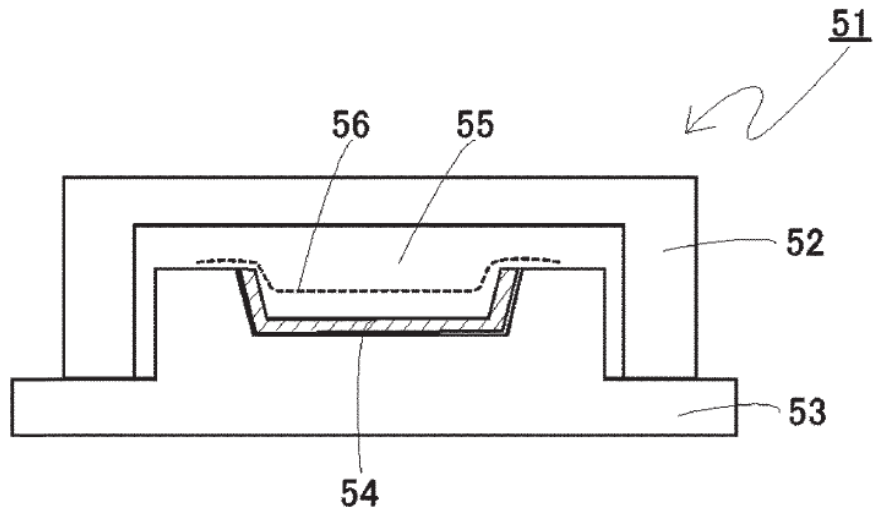


Fig.5

[Fig.6]

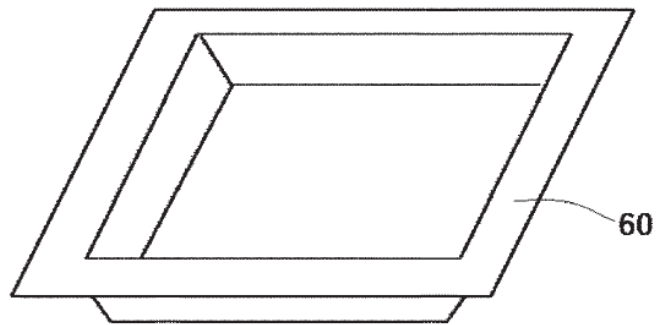


Fig.6