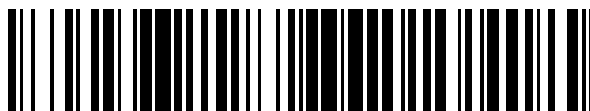


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 999**

51 Int. Cl.:

C08G 59/20 (2006.01)

B32B 3/12 (2006.01)

B32B 5/28 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2015 PCT/JP2015/066583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042857**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2015 E 15842946 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3181607**

54 Título: **Composición de resina epoxídica para material compuesto reforzado con fibra, método para producir una composición de resina epoxídica para material compuesto reforzado con fibra, material preimpregnado y panel con estructura tipo panal de abeja**

30 Prioridad:

19.09.2014 JP 2014191272

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD. (100.0%)
36-11 Shimbashi 5-chome
Minato-kuTokyo 105-8685, JP**

72 Inventor/es:

**IWATA, MITSUHIRO y
ITO, TOMOHIRO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 768 999 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 epoxídica para material compuesto reforzado con fibra, método para producir una
 5 composición de resina epoxídica para material compuesto reforzado con fibra, material preimpregnado y panel
 con estructura tipo panal de abeja

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con
 10 fibra, un método para producir una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra,
 un material preimpregnado y un panel con estructura tipo panal de abeja. Más especialmente, la presente invención
 se refiere a una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que produce un
 15 material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene excelente resistencia al desprendimiento y capacidad
 ignífuga en paneles con estructura tipo panal de abeja intercalados y tiene excelente estabilidad durante el
 almacenamiento, un método para producir una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado
 con fibra, un material preimpregnado y un panel con estructura tipo panal de abeja.

Técnica anterior

En el pasado se ha propuesto una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra
 20 que contiene una resina epoxídica que contiene fósforo, diciandiamida como agente de curado, y un acelerador del
 curado que tiene una estructura específica (por ejemplo, véase el Documento de patente 1). Al establecer la
 cantidad incluida de la resina epoxídica que contiene fósforo dentro de un intervalo prescrito en esta composición
 25 de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra, es posible evitar que se reduzca la resistencia
 del producto curado y conseguir una capacidad ignífuga suficiente sin utilizar compuestos que contengan
 halógenos, trióxido de antimonio y similares. Además, el uso de un acelerador del curado que tiene una estructura
 específica junto con diciandiamida como agente de curado hace posible conseguir el curado a temperaturas bajas
 y una excelente estabilidad durante el almacenamiento.

El documento JP2002012739 describe una composición de resina epoxídica que comprende:
 30 (A) una resina epoxídica que contiene fósforo, (C) una resina epoxídica de tipo Novolac, (D) un agente de curado
 de la resina epoxídica y (E) un acelerador del curado.

Listado de citas

35 Bibliografía de patentes

Documento de patente 1: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2012-233133A

Resumen de la invención

Problema técnico

45 Incidentalmente, en el campo de los materiales estructurales y los materiales interiores para aeronaves, los materiales
 compuestos reforzados con fibra son ampliamente usados como placa frontal de un panel con estructura tipo panal de abeja
 desde el punto de vista de reducción de peso. En los últimos años, la tecnología de autoadhesivos para adherir directamente
 un núcleo con estructura tipo panal de abeja y un material preimpregnado obtenido utilizando una composición de resina
 epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra se ha revelado muy interesante para reducir aún más el peso y el
 50 coste de producción de los paneles con estructura tipo panal de abeja.

Sin embargo, en el caso de la composición de resina epoxídica para el material compuesto reforzado con fibra
 descrito en el Documento de patente 1, aunque es posible reducir el impacto ambiental porque no se usan
 compuestos que contienen halógeno y trióxido de antimonio, no es necesariamente posible lograr suficiente
 adhesividad con respecto al núcleo con estructura tipo panal de abeja. Por lo tanto, existe demanda de una
 55 composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que produzca una excelente
 capacidad ignífuga sin utilizar compuestos que contienen halógeno y trióxido de antimonio, tenga excelente
 capacidad de curado a bajas temperaturas y estabilidad durante el almacenamiento y produzca una alta adhesividad
 con respecto a un panel con estructura tipo panal de abeja.

La presente invención se diseñó teniendo en cuenta dichas circunstancias, y un objeto de la presente invención es
 60 proporcionar una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que sea curable
 a bajas temperaturas, tenga excelente capacidad ignífuga y estabilidad durante el almacenamiento, y produzca un
 producto curado que tenga excelente adhesividad con un núcleo con estructura tipo panal de abeja, un método
 para producir una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra, un material
 65 preimpregnado y un panel con estructura tipo panal de abeja.

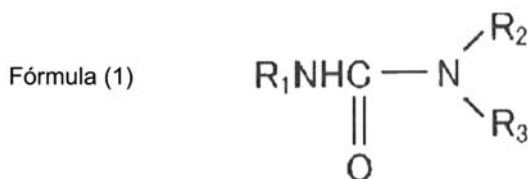
Solución al problema

5 La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención contiene: un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar 100 partes en masa de una resina epoxídica que contiene fósforo que contiene un átomo de fósforo en la cadena principal, y no menos de 5 partes en masa y no más de 20 partes en masa de un caucho líquido con terminaciones amino; una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo; un agente de curado; y un acelerador del curado.

10 Con esta composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra, se hace reaccionar una cantidad prescrita de un caucho líquido con terminaciones amino que tiene alta reactividad con una resina epoxídica que contiene fósforo de reactividad moderadamente baja, de forma que se obtiene un producto de reacción en el cual se establece una reticulación moderada entre la resina epoxídica que contiene fósforo y el caucho líquido con terminaciones amino. Además, como una resina epoxídica que tiene mayor reactividad que la resina epoxídica que contiene fósforo, un agente de curado y un acelerador del curado se combinan con este producto de reacción, se establece suficiente reticulación en el producto curado de la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra. Como resultado, es posible realizar una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que sea curable a una baja temperatura de aproximadamente 120 °C, que produce una excelente capacidad ignífuga sin utilizar compuestos que contienen halógeno y trióxido de antimonio, tiene excelente estabilidad durante el almacenamiento y produce un producto curado que tiene excelente adhesividad con un núcleo con estructura tipo panal de abeja.

20 En la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, el caucho líquido con terminaciones amino es preferiblemente un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino.

25 En la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, el acelerador del curado contiene preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en compuestos a base de fenilurea representados por la Fórmula (1) siguiente.



30 (En la Fórmula (1), R₁ es un grupo fenilo que puede tener un sustituyente. R₁ puede tener uno o más sustituyentes tales como un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo alquileo, un grupo uranilo y un halógeno tal como cloro y bromo. R₂ y R₃ son grupos alquilo que pueden tener ramificaciones con no menos de 1 y no más de 5 átomos de carbono. R₂ y R₃ puede ser iguales o diferentes entre sí).

35 En la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, el agente de curado es preferiblemente diciandiamida.

40 En la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, el contenido de fósforo en la resina epoxídica que contiene fósforo es preferiblemente no inferior a 0,5 % en masa y no superior a 5,0 % en masa.

45 En la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, el contenido del acelerador del curado es preferiblemente no inferior a 1 parte en masa y no superior a 15 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la suma de la masa de la resina epoxídica que contiene fósforo y la masa de la otra resina epoxídica.

La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención preferiblemente también contiene una resina fenoxi.

50 En la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, el contenido del resina fenoxi es preferiblemente no inferior a 5 partes en masa y no superior a 40 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la suma de la masa de la resina epoxídica que contiene fósforo y la masa de la otra resina epoxídica.

55 El método para producir una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según la presente invención incluye: hacer reaccionar una resina epoxídica que contiene fósforo y un caucho líquido con terminaciones amino durante un tiempo no inferior a 10 minutos y no superior a 3 horas a una temperatura de reacción no inferior a 100 °C y no superior a 200 °C para obtener un producto de reacción; y mezclar el producto de reacción, un agente de curado y un acelerador del curado para obtener una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra.

El material preimpregnado de la presente invención se obtiene impregnando una fibra reforzada con la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra.

5 El panel con estructura tipo panal de abeja de la presente invención se obtiene por medio de estratificación y curado del material preimpregnado con un núcleo con estructura tipo panal de abeja.

En el panel con estructura tipo panal de abeja de la presente invención, el núcleo con estructura tipo panal de abeja es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en una estructura tipo panal de abeja de aramida, una estructura tipo panal de abeja de aluminio, una estructura tipo panal de abeja de papel, y una estructura tipo panal de abeja de vidrio.

Efectos ventajosos de la invención

15 Con la presente invención es posible conseguir una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que sea curable a bajas temperaturas, tenga excelente capacidad ignífuga y estabilidad durante el almacenamiento, y produzca un producto curado que tenga excelente adhesividad a un núcleo con estructura tipo panal de abeja, un método para producir una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra, un material preimpregnado y un panel con estructura tipo panal de abeja.

20 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es una vista en perspectiva esquemática que ilustra un ejemplo de un panel con estructura tipo panal de abeja según una realización de la presente invención.

25 La Fig. 2 es un diagrama explicativo de un ensayo de llama vertical según un ejemplo de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

30 Las realizaciones de la presente invención se describirán detalladamente de aquí en adelante. Debe mencionarse que la presente invención no está limitada por las siguientes realizaciones. Además, los componentes descritos en las realizaciones se pueden combinar según se desee.

35 La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención contiene: un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar 100 partes en masa de una resina epoxídica que contiene fósforo que contiene un átomo de fósforo en la cadena principal, y no menos de 5 partes en masa y no más de 20 partes en masa de un caucho líquido con terminaciones amino; una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo; un agente de curado; y un acelerador del curado.

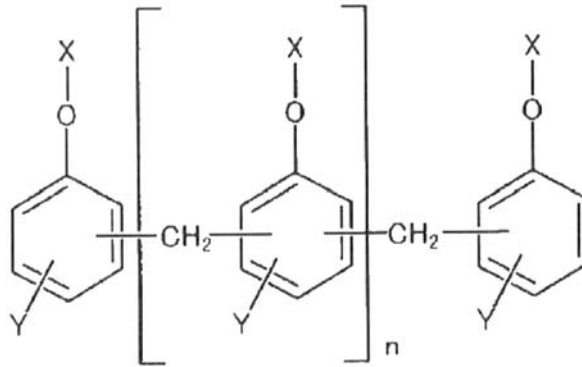
40 Con la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra, se hace reaccionar una cantidad prescrita de un caucho líquido con terminaciones amino que tiene alta reactividad con una resina epoxídica que contiene fósforo de reactividad moderadamente baja, de forma que se obtiene un producto de reacción en el cual se establece una reticulación moderada entre la resina epoxídica que contiene fósforo y el caucho líquido con terminaciones amino. Además, como una resina epoxídica que tiene mayor reactividad que la de la resina epoxídica que contiene fósforo, un agente de curado y un acelerador del curado se combinan con este producto de reacción, se establece suficiente reticulación en el producto curado de la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra. Como resultado, es posible realizar una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que sea curable a una baja temperatura de aproximadamente 120 °C, que produce una excelente capacidad ignífuga sin utilizar compuestos que contienen halógeno y trióxido de antimonio, tiene excelente estabilidad durante el almacenamiento y produce un producto curado que tiene excelente adhesividad con un núcleo con estructura tipo panal de abeja. De aquí en adelante se describirán diversos componentes de la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención (también denominado simplemente de aquí en adelante "composición de resina epoxídica").

55 Resina epoxídica que contiene fósforo

Se prefiere un compuesto representado por la Fórmula (2) siguiente como resina epoxídica que contiene fósforo desde el punto de vista de la capacidad ignífuga de un producto curado obtenido mediante el uso de la composición de resina epoxídica.

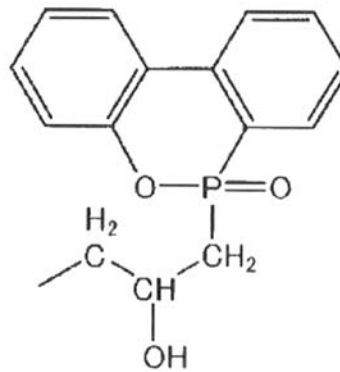
60

Fórmula (2)

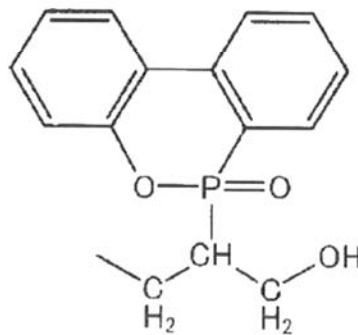


5 (En la Fórmula (2), n es un número entero mayor o igual a 1. X es un sustituyente representado por la Fórmula (3), Fórmula (4) o Fórmula (5) siguientes, y cada uno de los (n + 2) restos de X en la Fórmula (2) pueden ser iguales o diferentes entre sí. Con la condición de que al menos uno de los restos de X en la resina epoxídica sea un sustituyente representado por la Fórmula (3) o la Fórmula (4) siguientes, y al menos uno sea un sustituyente representado por la Fórmula (5) siguiente. Y es -H o -CH₃, y los (n + 2) restos de Y en la Fórmula (2) pueden ser iguales o diferentes entre sí).

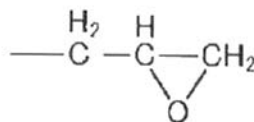
Fórmula (3)



Fórmula (4)



Fórmula (5)



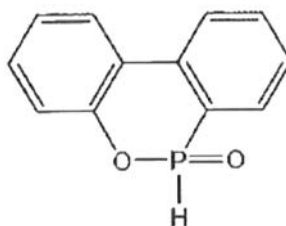
10 En la Fórmula (2), n es un número entero mayor o igual a 1, y n es preferiblemente no inferior a 1 y no superior a 10 y más preferiblemente no inferior a 1 y no superior a 5. Cuando n no es mayor de 10, la composición tiene un equilibrio óptimo entre resistencia térmica y fluidez.

15 La resina epoxídica que contiene fósforo puede estar compuesta de un único compuesto en el que parte de los (n + 2) restos de X en la Fórmula (2) son sustituyentes representados por la Fórmula (3) o la Fórmula (4) anteriores y algunos

son sustituyentes representados por la Fórmula (5) anterior, o bien, la resina epoxídica que contiene fósforo puede ser una mezcla de un compuesto en el que parte de los (n + 2) restos de X en la Fórmula (2) son sustituyentes representados por la Fórmula (3) o la Fórmula (4) anteriores y un compuesto en el que todos los restos de X son sustituyentes representados por la Fórmula (5) anterior.

Un producto comercial se puede usar como la resina epoxídica que contiene fósforo, o bien se puede usar una composición sintetizada mediante un método de producción conocido. Los ejemplos de productos comerciales incluyen los nombres comerciales FX-289z1 y FX-0921 (fabricados por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.). Un ejemplo de un método para producir una resina epoxídica que contiene fósforo es un método en el que un compuesto representado por la Fórmula (6) siguiente (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenaritreno-10-óxido (también denominado en adelante "DOPO")) reacciona con una resina epoxídica en la que todos los (n+2) restos de X en la Fórmula (2) son sustituyentes representados por la Fórmula (5) anterior (por ejemplo, una resina epoxídica de fenol novolac o una resina epoxídica de cresol novolac) a temperatura elevada en presencia de un catalizador. En ese momento, la cantidad de DOPO que se usa es una cantidad en la que parte de los grupos epoxi de la resina epoxídica de la materia prima permanecen después de la reacción. Un tipo de resina epoxídica que contiene fósforo se puede usar solo, o dos o más tipos se pueden utilizar combinados.

Fórmula (6)



El contenido de fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo es preferiblemente no inferior a 0,5 % en masa, más preferiblemente no inferior a 0,75 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 1,0 % en masa con respecto a la masa total de la composición de resina epoxídica desde el punto de vista de la mejora de la capacidad ignífuga de un producto curado a partir de la composición de resina obtenida y, preferiblemente no es superior a 5,0 % en masa y aún más preferiblemente no superior a 3,0 % en masa desde el punto de vista de evitar una reducción en la capacidad de curado a baja temperatura. Teniendo en cuenta lo anterior, el contenido de fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo es preferiblemente no inferior a 0,5 % en masa y no superior a 5,0 % en masa, más preferiblemente no inferior a 0,75 % en masa y no superior a 3,0 % en masa y aún más preferiblemente no inferior a 1,0 % en masa y no superior a 3,0 % en masa con respecto a la masa total de la composición de resina epoxídica.

La cantidad combinada de la resina epoxídica que contiene fósforo es preferiblemente no inferior a 50 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 55 partes en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 60 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de la resina epoxídica que contiene fósforo y otras resinas epoxídicas que no sean la resina epoxídica que contiene fósforo (resinas epoxídicas de tipo bis F, resinas epoxídicas de tipo bis A, y otras resinas epoxídicas) contenidas en la composición de resina epoxídica desde el punto de vista de garantizar un alto contenido de fósforo de la composición de resina epoxídica y transmitir suficiente capacidad ignífuga, y es preferiblemente no superior a 95 partes en masa, más preferiblemente no superior a 90 partes en masa, y aún más preferiblemente no superior a 85 partes en masa desde el punto de vista de transmitir moderada viscosidad y capacidad de manipulación a la composición de resina epoxídica. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada de la resina epoxídica que contiene fósforo es preferiblemente no inferior a 50 partes en masa y no superior a 95 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 55 partes en masa y no superior a 90 partes en masa y aún más preferiblemente no inferior a 60 partes en masa y no superior a 85 partes en masa.

La cantidad combinada de la resina epoxídica que contiene fósforo es preferiblemente no inferior a 30 % en masa, más preferiblemente no inferior a 35 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 40 % en masa con respecto a la masa total de la composición de resina epoxídica desde el punto de vista de mejorar un elevado contenido de fósforo de la composición de resina epoxídica y transmitir suficiente capacidad ignífuga, y es preferiblemente no superior a 80 % en masa, más preferiblemente no superior a 75 % en masa, y aún más preferiblemente no superior a 70 % en masa desde el punto de vista de transmitir viscosidad moderada y capacidad de manipulación a la composición de resina epoxídica. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada de la resina epoxídica que contiene fósforo es preferiblemente no inferior a 30 % en masa y no superior a 80 % en masa, más preferiblemente no inferior a 35 % en masa y no superior a 75 % en masa y aún más preferiblemente no inferior a 40 % en masa y no superior a 70 % en masa con respecto a la masa total de la de resina epoxídica.

Otra resina epoxídica

La composición de resina de la presente invención puede contener una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo según sea necesario dentro de un intervalo que presente los efectos de la presente invención. Los ejemplos de dichas resinas epoxídicas incluyen las resinas epoxídicas de bisfenol, resinas epoxídicas de novolac, resinas epoxídicas de trisfenolmetano, resinas epoxídicas de glicidilamina, resinas epoxídicas de aminofenol, resinas

epoxídicas de naftaleno y resinas epoxídicas modificadas con isocianato. Los ejemplos de las resinas epoxídicas de bisfenol incluyen resinas epoxídicas de tipo bisfenol A y resinas epoxídicas de tipo bisfenol F. Uno de estos tipos se puede usar solo, o dos o más tipos se pueden utilizar combinados. De estos, las resinas epoxídicas de bisfenol son preferibles. Se puede usar un producto comercial como resina epoxídica de bisfenol. Un ejemplo del producto comercial de una resina epoxídica de bisfenol es una resina epoxídica de tipo bisfenol A (nombre comercial: YD-128, fabricada por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.).

Caucho líquido con terminaciones amino

El caucho líquido con terminaciones amino contiene un caucho líquido con terminaciones amino que tiene grupos amino en ambos extremos de la cadena molecular. El caucho líquido con terminaciones amino tiene una función de formar enlaces de reticulación haciendo reaccionar la resina epoxídica que contiene fósforo y una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo. El caucho líquido con terminaciones amino tiene un caucho para la cadena principal y tiene grupos amino reactivos en ambos extremos de la molécula, lo que posibilita transmitir tenacidad a la composición de resina epoxídica.

En la presente invención, después de que los enlaces de reticulación se hayan formado por reacción entre el caucho líquido con terminaciones amino y la resina epoxídica que contiene fósforo, una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo que tiene una reactividad relativamente superior a la de la resina epoxídica que contiene fósforo, un agente de curado, y un acelerador del curado se combinan con la resina epoxídica que contiene fósforo. Como resultado, es posible evitar la formación excesiva de enlaces de reticulación entre el caucho líquido con terminaciones amino y una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo, de modo que la estabilidad durante el almacenamiento de la resina epoxídica mejore. Además, la tenacidad y la fluidez de resina de la resina epoxídica están dentro de intervalos moderados, y la resistencia al desprendimiento de la estructura tipo panal de abeja intercalado del producto curado mejora.

El caucho líquido con terminaciones amino no está especialmente limitado siempre que tenga grupos amino o grupos imino en ambos extremos de la cadena molecular, y se pueden usar varios cauchos líquidos con terminaciones amino en un intervalo que presente los efectos de la presente invención. Los ejemplos de los cauchos líquidos con terminaciones amino incluyen caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino (ATBN), caucho de butadieno con terminaciones amino (ATB), y similares que tienen grupos amino en ambos extremos de la cadena molecular. De estos, el caucho líquido con terminaciones amino es preferiblemente un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino desde el punto de vista de garantizar que la tenacidad y la fluidez de resina de la composición de resina epoxídica están dentro de intervalos moderados y que la resistencia al desprendimiento de la estructura tipo panal de abeja del producto curado mejora. El peso molecular promedio en número del caucho líquido con terminaciones amino es preferiblemente no inferior a 500 y no superior a 50.000. Además, se puede usar un producto comercial como el caucho líquido con terminaciones amino. Los ejemplos de los productos comerciales incluyen los nombres comerciales ATBN1300×35 y ATBN1300×13 (fabricados por CVC Thermoset Specialties).

La cantidad combinada del caucho líquido con terminaciones amino es preferiblemente no inferior a 5 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 5,5 partes en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 6 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de la resina epoxídica que contiene fósforo y una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo contenida en la composición de resina epoxídica desde el punto de vista de mejorar suficientemente la resistencia al desprendimiento de una estructura tipo panal de abeja intercalado de un material preimpregnado obtenido utilizando la composición de resina epoxídica, y es preferiblemente no superior a 20 partes en masa, más preferiblemente no superior a 17,5 partes en masa, y aún más preferiblemente no superior a 15 partes en masa desde el punto de vista de evitar la gelificación y mejorar la estabilidad durante el almacenamiento. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada del caucho líquido con terminaciones amino es preferiblemente no inferior a 1 parte en masa y no superior a 20 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 3 partes en masa y no superior a 17,5 partes en masa, y aún más preferiblemente no inferior de 5 partes en masa y no superior a 15 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de la resina epoxídica.

La cantidad combinada del caucho líquido con terminaciones amino es preferiblemente no inferior a 3 % en masa, más preferiblemente no inferior a 4 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 5 % en masa con respecto a la masa total de la composición de resina epoxídica desde el punto de vista de mejorar suficientemente la resistencia al desprendimiento de la estructura tipo panal de abeja intercalada de un material preimpregnado obtenido utilizando la composición de resina epoxídica, y es preferiblemente no superior a 15 % en masa, más preferiblemente no superior a 12,5 % en masa, y aún más preferiblemente no superior a 10 % en masa desde el punto de vista de evitar la gelificación y mejorar la estabilidad durante el almacenamiento. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada del caucho líquido con terminaciones amino es preferiblemente no inferior a 3 % en masa y no superior a 15 % en masa, más preferiblemente no inferior a 4 % en masa y no superior a 12,5 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 5 % en masa y no superior a 10 % en masa con respecto a la masa total de la resina epoxídica.

Agente de curado

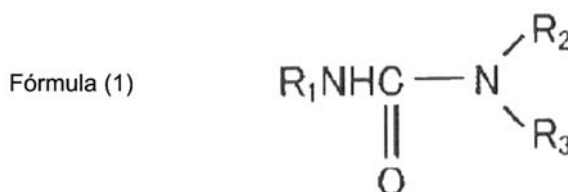
Se pueden usar varios agentes de curado conocidos de forma pública dentro de un alcance que muestra los efectos de la presente invención siempre que los agentes de curado puedan curar la resina epoxídica. Los ejemplos de los agentes de curado incluyen aminas, anhídridos de ácido, resinas de novolac, fenoles, mercaptano, complejos de amina con ácidos de Lewis, sales de tipo onio e imidazol. De estos, son preferibles los agentes de curado de amina. Los ejemplos de los agentes de curado de amina que se usan incluyen aminas aromáticas tales como diaminodifenilmetano y diaminodifenilsulfona, aminas alifáticas, derivados de imidazol, diciandiamida, tetrametilguanidina, aminas con adición de tiourea e isómeros y productos modificados de los mismos. Es preferible diciandiamida como agente de curado desde el punto de vista de tener una excelente estabilidad durante el almacenamiento del material preimpregnado. Además, puede utilizarse un producto comercial como el agente de curado. Un ejemplo del producto comercial de un agente de curado es el nombre comercial DICY-15 (diciandiamida, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation).

La cantidad combinada del agente de curado es preferiblemente no inferior a 0,5 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 1,0 partes en masa y aún más preferiblemente no inferior a 2,0 partes en masa y preferiblemente no superior a 15 partes en masa, más preferiblemente no superior a 10 partes en masa, y aún más preferiblemente no superior a 7,5 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de la resina epoxídica que contiene fósforo y una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo contenida en la composición de resina epoxídica. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada del agente de curado es preferiblemente no inferior a 0,5 partes en masa y no superior a 15 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 1,0 partes en masa y no superior a 10 partes en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 2,0 partes en masa y no superior a 7,5 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de la resina epoxídica.

La cantidad combinada del agente de curado es preferiblemente no inferior a 1 % en masa, más preferiblemente no inferior a 2 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 3 % en masa y preferiblemente no superior a 10 % en masa, más preferiblemente no superior a 7,5 % en masa y aún más preferiblemente no superior a 5 % en masa con respecto a la masa total de la composición de resina epoxídica. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada del agente de curado es preferiblemente no inferior a 1 % en masa y no superior a 10 % en masa, más preferiblemente no inferior a 2 % en masa y no superior a 7,5 % en masa y aún más preferiblemente no inferior a 3 % en masa y no superior a 5 % en masa con respecto a la masa total de la composición de resina epoxídica.

Acelerador del curado

Un acelerador del curado es un catalizador de condensación para curar la composición de resina epoxídica y tiene la función de acelerar la reacción de curado inducida por el agente de curado. El acelerador del curado no está especialmente limitado siempre tenga la función de acelerar la reacción de curado de la diciandiamida, y se puede utilizar un acelerador del curado convencional conocido. Los ejemplos de los aceleradores del curado incluyen compuestos de fenilurea representados por la Fórmula (1) siguiente, aminas terciarias, compuestos de imidazol, compuestos de urea tales como fenildimetilurea (PDMU), trifluoruro de monoetilamina y complejos de amina tales como complejos de tricloruro de amina. Uno de estos tipos de aceleradores del curado se puede usar solo, o dos o más tipos se pueden utilizar combinados.

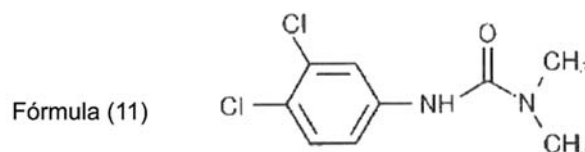
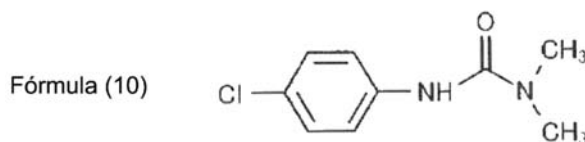
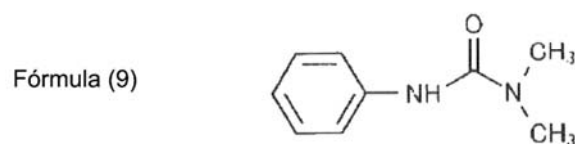
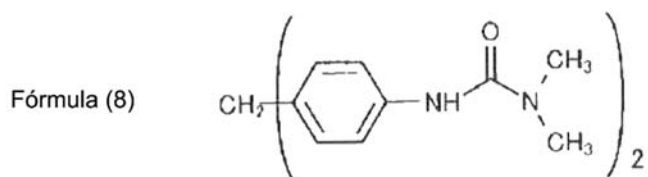
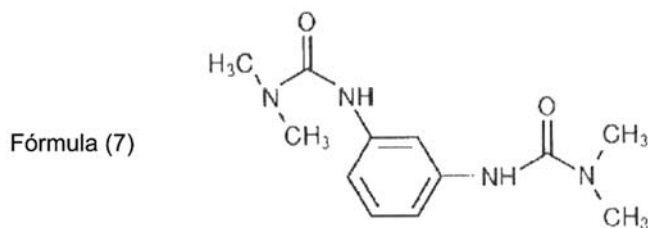


(En la Fórmula (1), R₁ es un grupo fenilo que puede tener un sustituyente. R₁ puede tener uno o más sustituyentes tales como grupos alquilo tales como un grupo metilo, grupos alquilenos, grupos uranilo y halógenos tales como cloro y bromo. R₂ y R₃ son grupos alquilo que pueden tener ramificaciones con no menos de 1 y no más de 5 átomos de carbono. R₂ y R₃ puede ser iguales o diferentes entre sí).

Los ejemplos de los grupos alquilo de R₂ y R₃ que pueden tener ramificaciones con no menos de 1 y no más de 5 átomos de carbono en la Fórmula (1) anterior incluyen un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo s-butilo, un grupo t-butilo y un grupo n-pentilo. De estos, se prefiere un grupo metilo y un grupo etilo.

Los ejemplos de los compuestos de fenilurea representados mediante la Fórmula (1) anterior incluyen derivados de urea tales como 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), fenil-dimetilurea representado mediante la Fórmula (7) siguiente, metilen-difenil-bisdimetilurea representado mediante la Fórmula (8) siguiente, 3-fenil-1,1-dimetilurea representado mediante la Fórmula (9) siguiente, 3-(3-clorofenil)-1,1-dimetilurea representado mediante la Fórmula (10) siguiente, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (DCMU) representado mediante la Fórmula (11) siguiente, y 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea. De estos, se prefieren 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), fenil-dimetilurea representado mediante la Fórmula (7) siguiente, metilen-difenil-bisdimetilurea representado mediante la Fórmula (8) y

3-fenil-1,1-dimetilurea representado mediante la Fórmula (9) siguiente, y 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea) es más preferido como el acelerador del curado desde el punto de vista de conseguir una capacidad de curado suficiente de la composición de resina epoxídica y mejora de la tenacidad del producto curado.



5 Se puede usar un producto comercial como acelerador del curado. Un ejemplo del producto comercial de un
 10 acelerador del curado es el nombre comercial OMICURE 24 (1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), fabricado
 por CVC Thermoset Specialties).

15 La cantidad combinada del agente de curado es preferiblemente no inferior a 0,5 partes en masa, más preferiblemente no
 inferior a 1,0 partes en masa y aún más preferiblemente no inferior a 2,0 partes en masa y preferiblemente no superior a 15
 partes en masa, más preferiblemente no superior a 10 partes en masa, y aún más preferiblemente no superior a 7,5 partes
 20 en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de la resina epoxídica que contiene fósforo y una resina epoxídica que
 no sea la resina epoxídica que contiene fósforo desde el punto de vista de mejorar adicionalmente la rápida capacidad de
 curado de la composición de resina epoxídica obtenida y desde el punto de vista de aumentar la temperatura de transición
 vítrea Tg de la composición de resina epoxídica después del curado y mejorar aún más la durabilidad tras el curado.
 Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada del acelerador del curado es preferiblemente no inferior a 0,5 partes
 en masa y no superior a 15 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 1,0 partes en masa y no superior a 10 partes
 en masa y aún más preferiblemente no inferior a 2,0 partes en masa y no superior a 7,5 partes en masa.

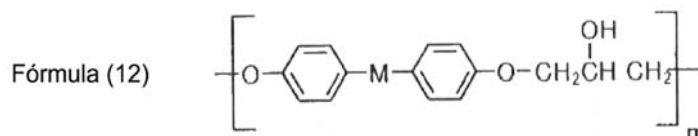
La cantidad combinada del acelerador del curado es preferiblemente no inferior a 1 % en masa, más preferiblemente
 no inferior a 2 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 3 % en masa y preferiblemente no superior a 10 %

en masa, más preferiblemente no superior a 7,5 % en masa y aún más preferiblemente no superior a 5 % en masa con respecto a la masa total de la composición de resina epoxídica. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada del acelerador del curado es preferiblemente no inferior a 1 % en masa y no superior a 10 % en masa, más preferiblemente no inferior a 2 % en masa y no superior a 7,5 % en masa y aún más preferiblemente no inferior a 3 % en masa y no superior a 5 % en masa con respecto a la masa total de la resina epoxídica.

Resina fenoxídica

La composición de resina epoxídica contiene preferiblemente una resina fenoxidesde el punto de vista de mejorar la tenacidad de la composición de resina epoxídica y desde el punto de vista de mejorar la capacidad de trabajo controlando la viscosidad de la composición de resina epoxídica no curada. Las resinas fenoxi son polihidroxipoliéteres sintetizados a partir de bisfenoles y epiclohidrina y son resinas termoplásticas.

Una resina fenoxi representada por la Fórmula (12) siguiente es preferible como resina fenoxia.



(En la Fórmula (12), M es al menos uno seleccionado de $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CH_2 y SO_2 , y puede ser un copolímero de dos o más tipos de los mismos. m es un número no inferior a 1 y no superior a 50).

Los ejemplos de las resinas fenoxi incluyen resinas fenoxi de tipo bisfenol A, resinas fenoxi de tipo bisfenol F, resinas fenoxi de tipo bisfenol A y de tipo bisfenol F y resinas fenoxi tipo bisfenol S. Se puede usar un producto comercial como resina fenoxi. Un ejemplo de producto comercial de una resina fenoxi es el nombre comercial YP-75 (fabricado por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.).

El peso molecular promedio en peso de la resina fenoxi es preferiblemente no inferior a 10.000 y no superior a 100.000 y más preferiblemente no inferior a 20.000 y no superior a 70.000, desde el punto de vista de transmitir tenacidad a la composición de resina epoxídica.

La cantidad combinada de la resina fenoxi es preferiblemente no inferior a 5 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 10 partes en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 15 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de la resina epoxídica que contiene fósforo y una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo contenida en la composición de resina epoxídica desde el punto de vista de transmitir tenacidad a la composición de resina epoxídica y controlar el flujo de resina (prevención de desbordamiento), y es preferiblemente no superior a 40 partes en masa, más preferiblemente no superior a 35 partes en masa, y aún más preferiblemente no superior a 30 partes en masa desde el punto de vista de mantener la pegajosidad (pegajosidad superficial), amoldado (flexibilidad para adaptarse a una forma), resistencia al calor, resistencia a disolventes, y similares de la resina cuando la composición de resina epoxídica se utiliza como material preimpregnado. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada de resina fenoxi es preferiblemente no inferior a 0,5 parte en masa y no superior a 40 partes en masa, más preferiblemente no inferior a 10 partes en masa y no superior a 35 partes en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 15 partes en masa y no superior a 30 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de la resina epoxídica.

La cantidad combinada de la resina fenoxi es preferiblemente no inferior a 3 % en masa, más preferiblemente no inferior a 5 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior a 7 % en masa y preferiblemente no superior a 20 % en masa, más preferiblemente no superior a 17,5 % en masa, y aún más preferiblemente no superior a 15 % en masa con respecto a la masa total de la composición de resina epoxídica. Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad combinada de la resina fenoxi es preferiblemente no inferior a 3 % en masa y no superior a 20 % en masa, más preferiblemente no inferior a 5 % en masa y no superior a 17,5 % en masa y aún más preferiblemente no inferior a 7 % en masa y no superior a 15 % en masa con respecto a la masa total de la resina epoxídica.

La composición de resina epoxídica de la presente invención puede contener diversos aditivos según sea necesario en un intervalo que presente los efectos de la presente invención además de la resina epoxídica que contiene fósforo, una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo, el caucho líquido con terminaciones amino, el agente de curado, el acelerador del curado y la resina fenoxi descritos anteriormente. Los ejemplos de los aditivos incluyen cargas, retardantes de reacción, agentes antienviejecimiento, antioxidantes, pigmentos, colorantes, plastificantes, agentes de acoplamiento de silano, agentes tixotrópicos, agentes que transmiten adhesividad, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, absorbentes de UV, tensioactivos, dispersantes, agentes deshidratantes y disolventes.

Los ejemplos de las cargas incluyen cargas orgánicas y cargas inorgánicas de diversas formas. Los ejemplos de las cargas incluyen carbonato de calcio, arcilla pirofilita, arcilla de caolín, sílice calcinada, arena de sílice, sílice pirogénica, sílice calcinada, sílice precipitada, sílice pulverizada, sílice fundida, tierra de diatomeas, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de bario, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato de zinc, negro

de carbón, ácido graso, ácido de resina, productos tratados con ésteres de ácidos grasos y productos de los mismos tratados con compuestos de ésteres de ácido graso de uretano.

5 Los ejemplos de los retardantes de reacción son compuestos de alcohol. Los ejemplos de los agentes antienviejecimiento incluyen compuestos de fenol impedido y compuestos de amina impedida. Los ejemplos del antioxidante incluyen butilhidroxitolueno (BHT) y butilhidroxianisol (BHA).

10 Los ejemplos de los pigmentos incluyen varios pigmentos inorgánicos y varios pigmentos orgánicos. Los ejemplos de los pigmentos inorgánicos incluyen dióxido de titanio, óxido de zinc, azul ultramar, rojo de hierro, litopón, hierro, cobalto, aluminio, clorhidratos, sulfatos y negro de carbón. Los ejemplos de los pigmentos orgánicos incluyen pigmentos de tipo azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinacridonaquinona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de antantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de perileno, pigmentos de perinona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de quinonaftalona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de tioindigo, pigmentos de bencimidazolona y pigmentos de isoindolina.

15 Los ejemplos de los colorantes incluyen colorantes negros, colorantes amarillos, colorantes rojos, colorantes azules y colorantes marrones.

20 Los ejemplos de los plastificantes incluyen polipropilenglicol, ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de dibutilo (DBP), adipato de octilo, succinato de isodecilo, dibenzoato de dietilenglicol, éster de pentaeritritol, oleato de butilo, ricinoleato de metilacetilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, adipato de propilenglicol poliéster, adipato de butilenglicol poliéster y fenilalquilsulfonato. Un tipo de estos plastificante se puede usar solo, o dos o más tipos de estos plastificantes se pueden utilizar combinados.

25 Los ejemplos de los agentes de acoplamiento de silano incluyen trimetoxivinilsilano y γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano desde el punto de vista de tener un excelente efecto de mejorar la adhesividad a superficies húmedas y desde el punto de vista de la facilitar la adquisición ya los agentes que son compuestos de uso general.

30 Los ejemplos específicos de los agentes tixotrópicos incluyen Aerosil (fabricado por Nippon Aerosil) y Disparlon (fabricado por Kusumoto Chemicals, Ltd.).

35 Los ejemplos específicos de los promotores de la adhesión incluyen resinas de terpeno, resinas de fenol, resinas de terpeno fenólicas, resinas de colofonia y resinas de xileno. Los ejemplos de los agentes ignífugos incluyen fosfonatos de dimetil-metilo y polifosfatos de amonio.

Los ejemplos de los agentes antiestáticos incluyen compuestos hidrófilos tales como sales de amonio cuaternario, poliglicoles, y derivados de óxido de etileno.

40 Los ejemplos de los absorbentes de UV incluyen 2-hidroxibenzofenona, benzotriazol y ésteres de ácido salicílico.

Los ejemplos de los tensioactivos (agentes igualadores) incluyen acrilato de polibutilo, polidimetilsiloxano y compuestos de silicona modificada.

45 Los ejemplos de los dispersantes incluyen BYK C961 y BYK C935 (fabricados por BYK Chemicals, Japan Co., Ltd.), así como Polyflow N.º 77 y Flowlen 700 (fabricado por Kyoisha Chemical Co., Ltd.). Un ejemplo del agente deshidratante es vinilsilano.

50 Los ejemplos de los disolventes incluyen disolventes convencionalmente conocidos tales como los disolventes basados en carbonato, tales como carbonato de dimetilo, disolventes basados en cetonas tales como la acetona y la metiletilcetona (MEK), los disolventes basados en ésteres tales como el acetato de etilo y el acetato de butilo, los disolventes alifáticos tales como el n-hexano, disolventes alicíclicos tales como el ciclohexano, disolventes aromáticos tales como tolueno, xileno y acetato de cellosolve, disolventes basados en fracciones del petróleo tales como alcoholes minerales y gasolina industrial y disolventes orgánicos. Un tipo de disolvente se puede usar solo, o dos o más tipos se pueden utilizar combinados.

55 La composición de resina epoxídica de la presente invención se prepara mezclando una resina epoxídica que contiene fósforo y un caucho líquido con terminaciones amino para formar una mezcla y después haciendo reaccionar la mezcla durante no menos de 10 minutos y no más de 3 horas a una temperatura de reacción no inferior a 100 °C y no superior a 200 °C para formar un producto de reacción. La composición de resina epoxídica se puede obtener mezclando después uniformemente el producto de reacción obtenido, un agente de curado, un acelerador del curado y otros componentes tales como una resina fenoxi o un plastificante según sea necesario. Un ejemplo de un método de mezclado de cada uno de los componentes es un método que utiliza una mezcladora tal como un molino de tres rodillos, un mezclador orbital, una amasadora, un agitador universal, un homogeneizador y un homodispersador.

65

Material preimpregnado

La composición de resina epoxídica de la presente invención puede impregnarse en una fibra reforzada y usarse como material preimpregnado. La fibras de refuerzo no está especialmente limitada, y se pueden usar varias fibras orgánicas e inorgánicas tales como fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de nailon, fibras de poliéster de alta resistencia, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de alúmina, fibras de nitruro de silicio, y fibras de acero. De estas, las fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de alúmina y las fibras de nitruro de silicio son las preferidas desde el punto de vista de la capacidad ignífuga. La forma de la fibra reforzada puede estar alineada en una dirección y puede ser una tela o un tejido no rizado.

Se puede producir un material preimpregnado con un método conocido de forma pública que utiliza la composición de resina epoxídica de la presente invención y una fibra reforzada. Además, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra curando el material preimpregnado obtenido por calentamiento.

Panel con estructura tipo panal de abeja

El panel con estructura tipo panal de abeja de la presente invención se obtiene por medio de estratificación y curado del material preimpregnado con un núcleo con estructura tipo panal de abeja de la presente invención. Como el material preimpregnado de la presente invención tiene una excelente adhesividad al núcleo con estructura tipo panal de abeja, el material preimpregnado se puede adherir al núcleo con estructura tipo panal de abeja sin utilizar un adhesivo, y puede formarse un relleno que tenga alta resistencia. Este tipo panel con estructura tipo panal de abeja tiene formabilidad del relleno, resistencia mecánica y capacidad de trabajo excelentes. Además, el panel con estructura tipo panal de abeja puede usarse, por ejemplo, como materiales de estructura para aeronaves y automóviles.

A continuación se describirá un ejemplo de un método para producir un panel con estructura tipo panal de abeja. La Fig. 1 es una vista en perspectiva esquemática que ilustra un ejemplo de un panel con estructura tipo panal de abeja. Como se ilustra en la Fig. 1, se obtiene un panel 1 con estructura tipo panal de abeja adhiriendo un material preimpregnado 10 y un núcleo 11 con estructura tipo panal de abeja. El panel 1 con estructura tipo panal de abeja puede producirse uniendo el material preimpregnado 10 formado utilizando la composición de resina epoxídica de la presente invención a al menos uno de los extremos 12 del núcleo 11 con estructura tipo panal de abeja que tiene una estructura tipo panal de abeja y curando térmicamente en un autoclave o similar mientras se une por presión desde ambos extremos.

El núcleo 11 con estructura tipo panal de abeja no está especialmente limitado. Los ejemplos del núcleo 11 con estructura tipo panal de abeja incluyen al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en estructuras tipo panal de abeja de aramida, estructuras tipo panal de abeja de aluminio, estructuras tipo panal de abeja de papel y estructuras tipo panal de abeja de vidrio. El tamaño de la columna hexagonal del cuerpo estructural de tipo panal de abeja del núcleo 11 con estructura tipo panal de abeja no está especialmente limitado; sin embargo, desde el punto de vista de la resistencia y de reducción del peso, la longitud del tamaño de la celda c del núcleo 11 con estructura tipo panal de abeja es preferiblemente de 1/8 pulgadas a 3/8 pulgadas (0,32 a 0,95 cm).

La temperatura de calentamiento cuando el material preimpregnado 10 y el núcleo 11 con estructura tipo panal de abeja se unen y las condiciones de curado cuando el material preimpregnado 10 y el núcleo 11 con estructura tipo panal se unen pueden ser tales que, cuando los componentes se calientan a una temperatura no inferior a 120 °C ni superior a 130 °C a una velocidad desde 2 °C/min hasta 5 °C/min y se presuriza desde 2,5 kg/cm² hasta 4,0 kg/cm², la temperatura se mantiene a una temperatura no inferior a 120 °C ni superior a 130 °C durante 2 horas y después se disminuye a temperatura ambiente posterior a una velocidad desde 2 °C/min hasta 5 °C/min.

Como se ha descrito anteriormente, con la composición de resina epoxídica de esta realización, se hace reaccionar una cantidad prescrita de un caucho líquido con terminaciones amino que tiene alta reactividad con una resina epoxídica que contiene fósforo de reactividad moderadamente baja, de forma que se obtiene un producto de reacción en el cual se establece una reticulación moderada entre la resina epoxídica que contiene fósforo y el caucho líquido con terminaciones amino. Además, como una resina epoxídica que tiene incluso mayor reactividad, un agente de curado y un acelerador del curado se combinan con este producto de reacción, se establece suficiente reticulación en el producto curado de la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra. Como resultado, es posible realizar una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que sea curable a una baja temperatura de aproximadamente 120 °C, que produce una excelente capacidad ignífuga sin utilizar compuestos que contienen halógeno y trióxido de antimonio, tiene excelente estabilidad durante el almacenamiento y produce un producto curado que tiene excelente adhesividad con un núcleo con estructura tipo panal de abeja.

Ejemplos

A continuación, se describirán ejemplos realizados para aclarar los efectos de la presente invención. Debe mencionarse que la presente invención no está limitada por los ejemplos y ejemplos comparativos que se describen más adelante.

Producción de la composición de resina epoxídica

Ejemplo 1

5 Una mezcla preparada por mezclado de 80 partes en masa de una resina epoxídica que contiene fósforo (nombre comercial: FX-289z1, fabricada por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.) y 10 partes en masa de un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino (nombre comercial: ATBN1300×35, fabricada por CVC Thermoset Specialties) se hizo reaccionar durante 1 hora a 150 °C para obtener un producto de reacción. A
 10 continuación, se produjo una composición de resina epoxídica mezclando de forma uniforme el producto de reacción obtenido, 20 partes en masa de una resina epoxídica de tipo bisfenol A (nombre comercial: YD-128, fabricada por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 15 partes en masa de una resina fenoxi (nombre comercial: “YP-75”, fabricada por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 5 partes en masa de dicianidamida (nombre comercial: DICY-15, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation), y 5 partes en masa de 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea) (nombre comercial: OMICURE 24, fabricada por CVC Thermoset Specialties). Las cantidades
 15 combinadas de cada uno de los componentes se muestran en la Tabla 1, más adelante.

Ejemplo 2

20 Se produjo una composición de resina epoxídica de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que la cantidad combinada de la resina epoxídica que contiene fósforo se ajustó a 70 partes en masa, que la cantidad combinada del caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino se ajustó a 7,5 partes en masa, que la cantidad combinada de la resina epoxídica de tipo bisfenol A se ajustó a 30 partes en masa y que la cantidad combinada de la resina fenoxi se ajustó a 20 partes en masa. Las cantidades combinadas de cada uno de los componentes se muestran en la Tabla 1, más adelante.

25 Ejemplo comparativo 1

30 Se produjo una composición de resina epoxídica de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se combinó un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino, que no se calentó la resina epoxídica que contiene fósforo y que la cantidad combinada de la resina fenoxi se ajustó a 20 partes en masa. Las cantidades combinadas de cada uno de los componentes se muestran en la Tabla 1, más adelante.

Ejemplo comparativo 2

35 Se produjo una composición de resina epoxídica de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, con la excepción de que la resina epoxídica que contiene fósforo se calentó durante 1 hora a 150 °C. Las cantidades combinadas de cada uno de los componentes se muestran en la Tabla 1, más adelante.

Ejemplo comparativo 3

40 Se produjo una composición de resina epoxídica de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que la cantidad combinada del caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino se ajustó a 20 partes en masa y que la cantidad combinada de la resina fenoxi se ajustó a 20 partes en masa. Las cantidades combinadas de cada uno de los componentes se muestran en la Tabla 1, más adelante.

45 Ejemplo comparativo 4

50 Se produjo una composición de resina epoxídica de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que la resina epoxídica que contiene fósforo y el caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino no se hicieron reaccionar durante 1 h a 150 °C. Las cantidades combinadas de cada uno de los componentes se muestran en la Tabla 1, más adelante.

Ejemplo comparativo 5

55 Se produjo una composición de resina epoxídica de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones carboxi (nombre comercial: CTBN1300×13, fabricado por CVC Thermoset Specialties) se utilizó en lugar de un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino y que la cantidad combinada de la resina fenoxi se ajustó a 20 partes en masa. Las cantidades combinadas de cada uno de los componentes se muestran en la Tabla 1, más adelante.

60 Ejemplo comparativo 6

65 Se produjo una composición de resina epoxídica de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se combinaron 100 partes en masa de una resina epoxídica de tipo bisfenol A en lugar de una resina epoxídica que contiene fósforo y que no se utilizó una resina fenoxi. Las cantidades combinadas de cada uno de los componentes se muestran en la Tabla 1, más adelante.

Producción del material preimpregnado

5 Los materiales preimpregnados se produjeron mediante la impregnación de una tela de vidrio (gramaje de la fibra: 104 g/m²) con las composiciones de resina epoxídica de los Ejemplos 1 y 2 y de los Ejemplos comparativos 1 a 6 de forma que el contenido de resina fuera del 45 % (peso de resina: 85 g/m²).

Métodos de ensayo

10 La estabilidad durante el almacenamiento se evaluó utilizando los materiales preimpregnados obtenidos. Además, se evaluó la capacidad ignífuga y la resistencia al desprendimiento utilizando un producto curado (material compuesto reforzado con fibra) obtenido curando el material preimpregnado durante dos horas a 120 °C en un autoclave.

Estabilidad durante el almacenamiento

15 La estabilidad durante el almacenamiento se evaluó al tocar el material preimpregnado obtenido con un dedo en un ambiente a 25 °C para evaluar la presencia o ausencia de adherencia (fuerza adhesiva) después de exponer el material preimpregnado obtenido a temperatura ambiente durante 14 días. La adherencia se evaluó con la mano utilizando los siguientes criterios.

20 Bueno: se siente suficiente fuerza adhesiva sobre la superficie de la placa
 Suspenso: gelificado

Capacidad ignífuga

25 Un material compuesto reforzado con fibra preparado por estratificación de seis materiales preimpregnados y curado en un autoclave se recortó hasta un tamaño de 7,62 cm x 30,48 cm para producir una probeta. La capacidad ignífuga se evaluó en un ensayo de llama vertical usando la probeta producida. La Fig. 2 ilustra el estado de un ensayo de llama vertical. Como se ilustra en la Fig. 2, una probeta 21 se fijó verticalmente, y después la probeta se sometió a la llama durante 60 segundos directamente desde la parte inferior de la probeta 21 utilizando un quemador 22; se midió la longitud L de la propagación del fuego. Cuando la longitud L de la propagación del fuego alcanza 15,24 cm o menos, se evaluó que la resistencia térmica era buena.

Resistencia al desprendimiento

35 Tres materiales preimpregnados se estratificaron y, a continuación, el producto estratificado se colocó sobre ambos lados de un núcleo con estructura tipo panal de abeja (nombre comercial: Glass Honeycomb HRP-3/16-4.0, fabricado por Hexcel Co., Ltd.), el producto se colocó en una bolsa y se curó durante 2 horas a 120 °C en un autoclave para producir un panel con estructura tipo panal de abeja. Durante el curado, el autoclave se presurizó a una presión interna de 0,32 MPa.

40 La resistencia al desprendimiento (N-m/m) de la probeta a una temperatura de 23 °C (en estado seco) de una muestra del panel con estructura tipo panal de abeja obtenido se midió según la norma ASTM D1781, donde cada una de las placas frontales situadas sobre la cara superior (cara de la bolsa: la cara en contacto con la bolsa de vacío) y la cara inferior (cara de la herramienta: cara en contacto con la plantilla de moldeo) del núcleo con estructura tipo panal de abeja fueron mecanizados a dimensiones predeterminadas, y se determinó la resistencia al desprendimiento de la estructura tipo panal de abeja intercalada.

[Tabla 1]

		Ejemplos		Ejemplos comparativos					
		1	2	1	2	3	4	5	6
Formulación 1	Resina epoxídica 1	80	70	80	80	80	80	80	
	Resina epoxídica 2								100
	NBR líquido 1	10	7,5			20	10		10
	NBR líquido 2							10	
	Relación caucho/epoxi (%)	12,5	10,7	0,0	0,0	25,0	12,5	12,5	10,0
Condiciones de reacción	Temperatura de reacción (°C)	150	150	-	150	150	-	150	150
	Tiempo de reacción (h)	1	1	-	1	1	-	1	1
Formulación 2	Resina epoxídica 2	20	30	20	20	20	20	20	
	Resina fenoxídica	15	20	20	20	20	15	20	
	Agente de curado	5	5	5	5	5	5	5	5
	Acelerador del curado	5	5	5	5	5	5	5	3
Contenido de fósforo (% en peso)		1,19	1,02	1,23	1,23	1,07	1,19	1,14	0,00
Cantidad combinada total		135	138	130	130	150	135	140	118

Evaluación	Estabilidad durante el almacenamiento	Buena	Buena	Buena	Buena	Suspenseo	Suspenseo	Buena	Suspenseo
	Capacidad ignífuga (cm)	5,2	5,8	4,9	5,1	-	-	5,4	-
	Resistencia al desprendimiento (N-m/m)	19	18	5,6	8,9	-	-	6,7	-

Los datos de cada uno de los componentes de cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos mostrados en la Tabla 1 son los siguientes.

- 5 ● Resina epoxídica 1: resina epoxídica que contiene fósforo (nombre comercial: FX-289z1, fabricada por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.)
- Resina epoxídica 2: resina epoxídica de tipo bisfenol A (nombre comercial: YD-128, fabricada por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.)
- Resina de NBR líquida 1: caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino (nombre comercial: ATBN1300×35, fabricado por CVC Thermoset Specialties)
- 10 ● Resina de NBR líquida 2: caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones carboxi (nombre comercial: CTBN1300×13, fabricado por CVC Thermoset Specialties)
- Resina fenoxi: nombre comercial "YP 75", fabricada por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.
- Agente de curado: diciandiamida (nombre comercial: DICY-15, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)
- 15 ● Acelerador del curado: 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea) (nombre comercial: OMICURE 24, fabricado por CVC Thermoset Specialties)

Como es evidente a partir de la Tabla 1, se puede observar que se obtiene una resina epoxídica que tiene una excelente estabilidad durante el almacenamiento y produce un material preimpregnado que tiene buena capacidad ignífuga y resistencia al desprendimiento al mezclar un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar una resina epoxídica que contiene fósforo y un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino por adelantado, una resina epoxídica de tipo bisfenol A, una resina fenoxi, un agente de curado y un acelerador del curado (Ejemplos 1 y 2). Este resultado puede deberse al hecho de que se estableció una reticulación moderada haciendo reaccionar un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino que tiene reactividad alta y una resina epoxídica que contiene fósforo con reactividad moderadamente baja y que se suprimieron las reacciones en exceso entre el caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino y el bisfenol A que tiene reactividad alta.

Por el contrario, se puede observar que cuando no se incluye un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino, la resistencia al desprendimiento disminuye de forma importante independientemente de si la resina epoxídica que contiene fósforo se calienta (Ejemplos comparativos 1 y 2) o no. Este resultado puede deberse al hecho de que no se obtuvo resistencia al desprendimiento suficiente ya que no se estableció reticulación entre la resina epoxídica que contiene fósforo y el caucho de butadieno-acrilonitrilo terminado con amino.

Además, se puede observar que, cuando la cantidad combinada del caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino era demasiado grande y cuando la resina epoxídica que contiene fósforo y el caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino no habían reaccionado con anterioridad, la estabilidad durante el almacenamiento disminuyó de manera importante (Ejemplos comparativos 3 y 4). Este resultado puede deberse al hecho de que quedaba caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino sin reaccionar, y que la resina epoxídica de bisfenol que tiene reactividad alta y el caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino reaccionaban para formar una reticulación excesiva.

Además, puede observarse que cuando se utilizó un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones carboxilo, la resistencia al desprendimiento disminuyó de forma importante (Ejemplo comparativo 5). Este resultado puede deberse al hecho de que en el caso de un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones carboxilo, que tiene una reactividad relativamente más baja que un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino, no se obtuvo suficiente resistencia al desprendimiento porque no se estableció suficiente reticulación entre el caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones carboxilo y la resina epoxídica que contiene fósforo con reactividad baja.

Además, puede observarse que cuando no se combina una resina epoxídica que contiene fósforo, la estabilidad durante el almacenamiento disminuye de forma importante (Ejemplo comparativo 6). Este resultado puede deberse al hecho de que se estableció una reticulación excesiva entre el caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino que tiene una reactividad alta y la resina epoxídica de tipo bisfenol A que tiene alta reactividad.

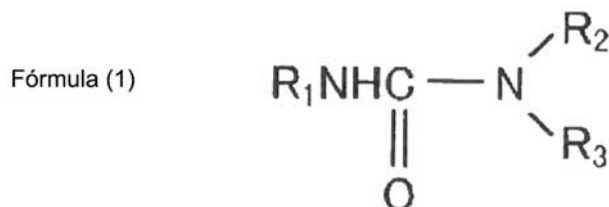
Lista de signos de referencia

- 1 Panel con estructura tipo panal de abeja
- 10 Material preimpregnado
- 11 Núcleo en forma de panal
- 12 Extremo
- 21 Probeta
- 22 Quemador

60

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra que comprende:
 un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar 100 partes en masa de una resina epoxídica que
 contiene fósforo que contiene un átomo de fósforo en su cadena principal, y no menos de 5 partes en masa
 y no más de 20 partes en masa de un caucho líquido con terminaciones amino;
 una resina epoxídica que no sea la resina epoxídica que contiene fósforo;
 un agente de curado; y
 un acelerador del curado.
2. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación
 1 en donde
 el caucho líquido con terminaciones amino es un caucho de butadieno-acrilonitrilo con terminaciones amino.
3. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación
 1 o 2, en donde
 el acelerador del curado contiene al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en compuestos a
 base de fenilurea representados por la Fórmula (1):



- donde R₁ es un grupo fenilo que puede tener un sustituyente, R₁ puede tener uno o más sustituyentes tales
 como grupos alquilo, un grupo metilo, grupos alquilenos, grupos uranilo, y halógenos tales como cloro y
 bromo, R₂ y R₃ son grupos alquilo que pueden tener ramificaciones con no menos de 1 y no más de 5
 átomos de carbono, y R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes entre sí.
4. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera
 de las reivindicaciones 1 a 3, en donde
 el agente de curado es dicianidamida.
5. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera
 de las reivindicaciones 1 a 4, en donde
 un contenido de fósforo de la resina epoxídica que contiene fósforo es no inferior a 0,5 % en masa y no
 superior a 5,0 % en masa.
6. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera
 de las reivindicaciones 1 a 5, en donde
 un contenido del acelerador del curado es no inferior a 1 parte en masa y no superior a 15 partes en masa
 con respecto a 100 partes en masa de una suma de una masa de la resina epoxídica que contiene fósforo
 y una masa de la otra resina epoxídica.
7. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera
 de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, además
 una resina fenoxídica.
8. La composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación
 7 en donde
 un contenido de la resina fenoxi es no inferior a 5 partes en masa y no superior a 40 partes en masa con
 respecto a 100 partes en masa de una suma de una masa de la resina epoxídica que contiene fósforo y una
 masa de la otra resina epoxídica.
9. Un método para producir una composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con
 fibra, comprendiendo el método:
 hacer reaccionar una resina epoxídica que contiene fósforo y un caucho líquido con terminaciones amino
 durante un tiempo no inferior a 10 minutos y no superior a 3 horas a una temperatura de reacción no inferior
 a 100 °C y no superior a 200 °C para obtener un producto de reacción; y
 mezclar el producto de reacción, un agente de curado y un acelerador del curado para obtener una
 composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra.

ES 2 768 999 T3

10. Un material preimpregnado obtenido mediante impregnación de una fibra reforzada con la composición de resina epoxídica para un material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 5 11. Un panel con estructura tipo panal de abeja obtenido por estratificación y curado del material preimpregnado según la reivindicación 10 y un núcleo con estructura tipo panal de abeja.
- 10 12. El panel con estructura tipo panal de abeja según la reivindicación 11, en donde el núcleo con estructura tipo panal de abeja es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en una estructura tipo panal de abeja de aramida, una estructura tipo panal de abeja de aluminio, una estructura tipo panal de abeja de papel y una estructura tipo panal de abeja de vidrio.

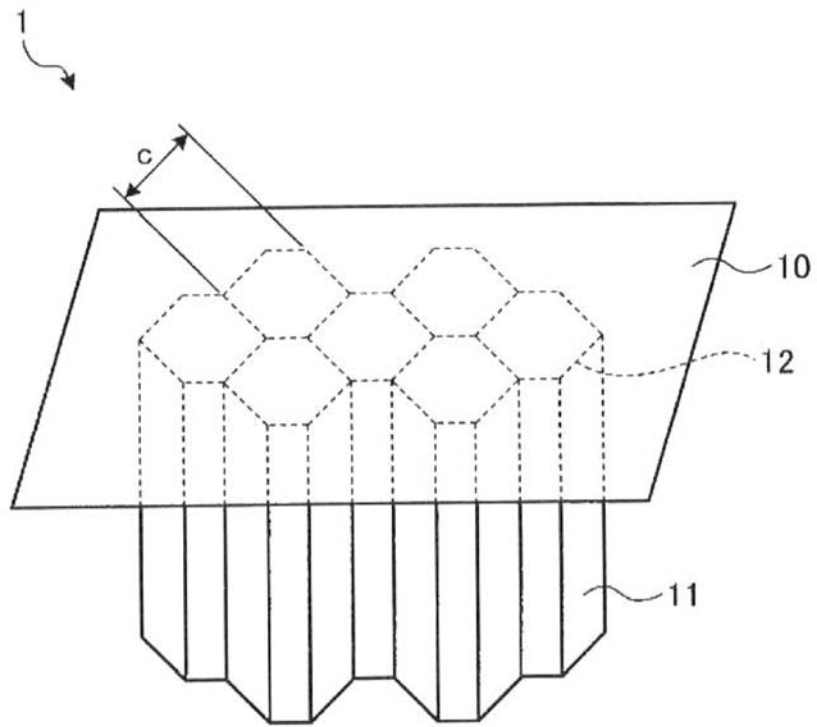


FIG. 1

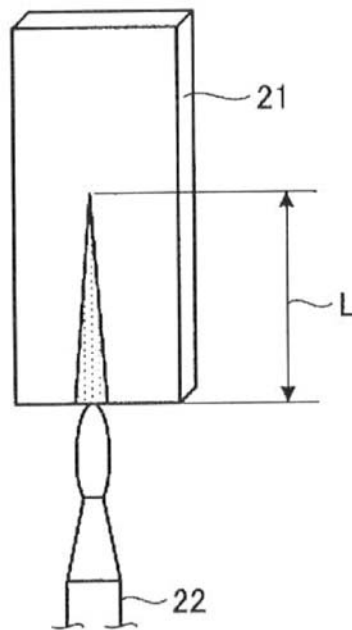


FIG. 2