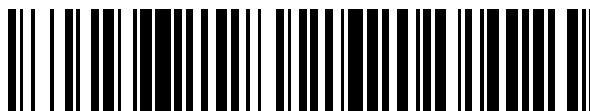


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 002**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 59/20</b>	(2006.01)
<b>C08G 59/50</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/24</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/315</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/41</b>	(2006.01)
<b>C08L 63/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 101/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 59/24</b>	(2006.01)
<b>C08G 59/28</b>	(2006.01)
<b>C08G 59/30</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2016 PCT/JP2016/071374**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17056653**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2016 E 16850830 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3357951**

54 Título: **Composición de resina epoxídica, producto de resina epoxídica curada, material compuesto preimpregnado y reforzado con fibra**

30 Prioridad:

**29.09.2015 JP 2015190913**

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

**09.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NAGANO, MAKI;  
FUSE, AYAKO y  
TOMIOKA, NOBUYUKI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 773 002 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, producto de resina epoxídica curada, material compuesto preimpregnado y reforzado con fibra

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra, adecuado para aplicaciones aeroespaciales, artículos deportivos, y usos industriales generales; productos de resina epoxídica curados y preimpregnados para la producción de los mismos; y composiciones de resina epoxídica preferidas como resina de matriz de las mismas.

10

**Antecedentes de la técnica**

Los materiales compuestos reforzados con fibra con valores elevados de resistencia específica y módulo específico que contienen fibra de refuerzo tales como fibra de carbono y fibra de aramida se han usado recientemente de forma amplia para fabricar materiales estructurales de aeronaves y automóviles, artículos deportivos tales como raquetas de tenis, palos de golf, y cañas de pescar, así como en aplicaciones industriales generales. Los materiales compuestos reforzados con fibras se fabrican mediante, por ejemplo, apilado de una pluralidad de capas de materiales preimpregnados, es decir, materiales laminares intermedios preparados impregnando fibra de refuerzo con resina de matriz sin curar, seguido por su curado mediante calentamiento, o inyectando resina líquida en la fibra de refuerzo colocada en un molde, seguido por el curado de la resina mediante calentamiento, lo que se denomina método de moldeo por transferencia de resina.

15

20

25

30

35

De estos métodos de producción, el uso de material preimpregnado tiene la ventaja de permitir una fácil producción de material compuesto reforzado con fibra de alto rendimiento ya que la orientación de la fibra de refuerzo puede controlarse de forma precisa y debido también a que se asegura un alto grado de libertad de diseño para la estructura apilada. Dado que la resina de la matriz de dichas resinas termoendurecibles preimpregnadas se usa principalmente desde el punto de vista de la resistencia térmica y la productividad y, en concreto, se prefiere la resina epoxídica desde el punto de vista de las características mecánicas tales como la adhesión entre la resina y la fibra de refuerzo, su estabilidad dimensional, y la resistencia y la rigidez de los materiales compuestos producidos a partir de la misma. Sin embargo, aunque de mayor módulo de elasticidad que las resinas termoplásticas, la resina epoxídica tiene menos tenacidad y no puede servir para producir materiales compuestos reforzados con fibra que tengan la resistencia al impacto requerida.

40

Para resolver el problema de la tenacidad de la resina epoxídica, se han intentado algunos métodos que incluyendo la adición de un componente de caucho o una resina termoplástica que tenga elevada tenacidad. Sin embargo, dichos métodos tienden a tener desventajas tales como la disminución del módulo de elasticidad, resistencia térmica, etc., deterioro en la procesabilidad debido a un aumento de la viscosidad y deterioro en la calidad debido a la generación de huecos.

45

Para resolver estos problemas, existe una propuesta de mezclas de resinas epoxi recientemente desarrolladas que tienen estructuras moleculares mejoradas realizadas mediante isomerización estructural de una resina epoxídica generalista. El documento de patente 1, por ejemplo, divulga que se puede obtener una resina curada con un módulo de elasticidad mejorado usando triglicidil m-aminofenol en vez de para-aminofenol, sirviendo por tanto para proporcionar un material compuesto reforzado con fibra con una alta resistencia a la compresión. Se han divulgado también otras propuestas tales como el uso de una composición de resina que contiene tetraglicidil-2'-metil-2,4'-diaminodifenil metano.

50

El documento de patente 2 divulga que se consiguieron una alta resistencia térmica y una baja absorbencia de agua cuando una resina epoxídica que contenía 2,4'-diglicidiloxidifenil sulfona se curó con un anhídrido de ácido.

55

Asimismo, el documento de patente 3, que supone la aplicación de agentes sellantes de semiconductores, sugiere que la adición de 2,2'-bis(glicidiloxi)bifenilo hasta un 5 % en a una composición de resina epoxídica que contiene una gran cantidad de partículas de sílice sirve para producir una resina curada que tiene una absorbencia de agua reducida, una resistencia térmica mejorada, y un coeficiente de expansión lineal disminuido.

**Documentos de la técnica anterior**

60

**Documentos de patente**

Documento de patente 1: Traducción japonesa publicada de la publicación internacional PCT JP HEI 10-511426

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) n.º 2008-255367

Documento de patente 3: Patente de EE.UU. n.º 6.090.870 (Memoria descriptiva)

65

**Sumario de la invención**

**Problemas a resolver por la invención**

5 La implementación del método propuesto en el documento de patente 1, sin embargo, tiende a dar como resultado una resina epoxídica curada que tiene una menor deformación a compresión nominal disminuida en la rotura y no logra una gran mejora en la tenacidad.

10 El método propuesto en el documento de patente 2 tiene el problema de poder producir solamente una resina epoxídica curada que tiene valores bajos tanto del módulo de elasticidad como de la deformación a compresión nominal en la rotura.

15 El método propuesto en el documento de patente 3 tiene el problema de poder producir solamente una resina epoxídica curada que tiene valores bajos de la deformación a compresión nominal en la rotura. No se proporcionan descripciones acerca de la combinación con un componente diferente a la resina epoxídica y no se proporcionan descripciones acerca de las propiedades físicas de las composiciones de resina epoxídica que se pueden producir a partir de las mismas.

20 Por tanto, las técnicas convencionales tienen dificultades para proporcionar una resina epoxídica curada que tenga valores altos tanto para el módulo de elasticidad como para la deformación a compresión nominal en la rotura, lo que conduce al problema del equilibrio entre ellos.

25 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina epoxídica que sirva para producir un producto curado que tenga un módulo de elasticidad mejorado y una deformación a compresión nominal en la rotura. Otro objetivo es proporcionar un material preimpregnado y un material compuesto reforzado con fibra producido a partir de la composición de resina epoxídica.

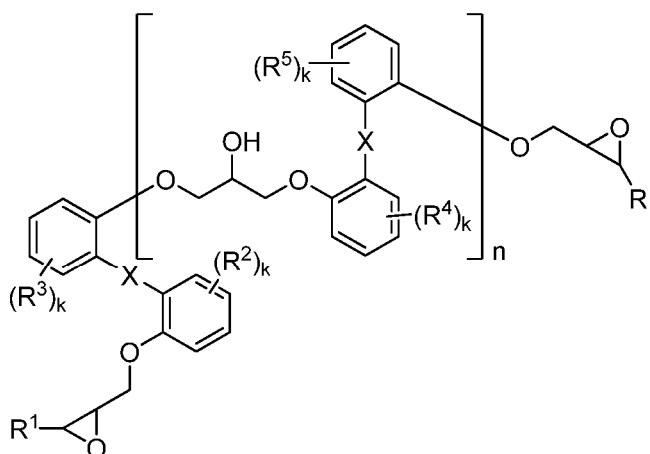
**Medios para resolver los problemas**

30 Como resultado de estudios intensos para resolver el problema, los inventores han identificado una composición de resina epoxídica que tiene una constitución como se describe a continuación y llegó a la presente invención. Específicamente, la presente invención tiene la constitución descrita a continuación.

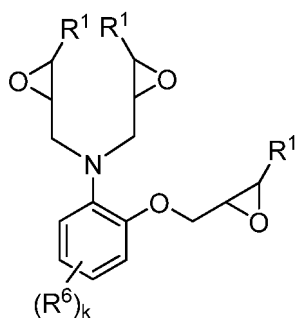
35 Una composición de resina epoxídica que incluye al menos los componentes [A], [B] y [C] tal y como se relaciona a continuación:

[A] una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2),

40 [A] representa de 15 a 70 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica, que representa 100 partes en masa, cuando [A] es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1):



(1)



(2)

5 en la que cada  $R^1$  de la Fórmula (1) y Fórmula (2) es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, no siendo la pluralidad de  $R^1$  necesariamente idéntica entre sí;  $R^2$  a  $R^6$  son cada uno un grupo sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que contiene de 6 a 15 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno; cada  $k$ , que denota el número de sustituyentes, es un número entero de 0 a 4, no siendo la  $k$  necesariamente idéntica entre sí;  $n$ , que denota el número de unidades de repetición, es un número entero de 0 o más; y  $X$ , que denota un grupo de unión, es uno seleccionado entre el grupo que consiste en -C(Y)(Z)- (en el que Y y Z son cada uno un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que contiene de 6 a 15 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, siendo Y y Z idénticos o diferentes entre sí), -C(=O)NH-, -C(=O)O-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -O-, -S-, y- (sin átomos);

10 [B] al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A], y polímeros de núcleo-envoltura; y

15 [C] agente de curado de amina.

20 Para la presente invención, además, la composición de resina epoxídica anteriormente mencionada puede curarse para producir resina epoxídica curada; la composición de resina epoxídica anteriormente mencionada puede servir para impregnar la fibra de refuerzo para producir material preimpregnado; se puede producir un material compuesto reforzado con fibra que contiene la resina epoxídica curada anteriormente mencionada y la fibra de refuerzo; y el material preimpregnado se puede curar para producir un material compuesto reforzado con fibra.

### 25 Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar una composición de resina epoxídica que sirve para producir un producto curado que tiene un módulo de elasticidad mejorado y una deformación a compresión nominal en la rotura. Además, es posible proporcionar un material compuesto preimpregnado y reforzado con fibra producido a partir de la composición de resina epoxídica.

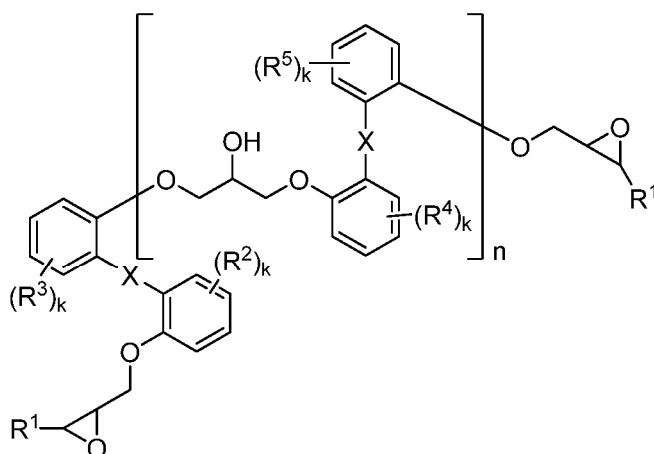
### 30 Descripción de realizaciones preferidas

Se describen en detalle a continuación la composición de resina epoxídica, el material compuesto preimpregnado y reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención.

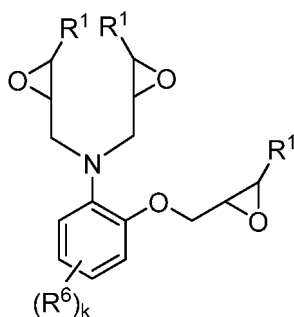
#### 35 Componente [A]

La composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención incluye una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denominan como resina epoxídica [A]; al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A] y polímeros de núcleo-envoltura, que se denomina componente [B], y un agente de curado de amina, que se denomina como componente [C].

40



(1)



(2)

- 5 en el que cada R<sup>1</sup> de la Fórmula (1) y la Fórmula (2) es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; no siendo la pluralidad de R<sup>1</sup> necesariamente idéntica entre sí; R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son cada uno un grupo sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que contiene de 6 a 15 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno; cada k, que denota el número de sustituyentes, es un número entero de 0 a 4, no siendo la k necesariamente idéntica entre sí; n, que denota el número de unidades de repetición, es un número entero de 0 o más; X, que denota un grupo de unión, es uno seleccionado entre el grupo que consiste en -C(Y)(Z)- (en el que Y y Z son cada uno un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que contiene de 6 a 15 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, siendo Y y Z idénticos o diferentes entre sí), -C(=O)NH-, -C(=O)O-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -O-, -S- y - (sin átomos).

15 La composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención puede proporcionar una resina epoxídica curada que tiene un módulo de elasticidad muy alto debido a que contiene la resina epoxídica [A], es decir, una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2). Sirve también para proporcionar un material compuesto reforzado con fibra que tiene una alta resistencia a la compresión.

20 En la estructura química del componente [A] que es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), usada para la presente invención, cada grupo sustituyente denotado por R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, entre lo que se prefiere el átomo de hidrógeno. En los anillos de oxirano del componente [A] que es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), los R<sup>1</sup> pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

30 En la estructura química del componente [A] que es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), usada para la presente invención, R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son cada uno un grupo sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que contiene de 6 a 15 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno, entre lo que se prefiere el átomo de hidrógeno. En el componente [A] que es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), además, no existen limitaciones específicas sobre las posiciones donde R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> se unen a los anillos aromáticos. El valor de k, que denota el número de sustituyentes, es un número entero de

0 a 4. Cuando k es dos o más, R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> contenido en un anillo aromático pueden ser idénticos o diferentes entre sí. Es preferible que k sea 0 o 1, de forma particularmente preferible 0. Para los anillos de benceno del componente [A] que es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), los valores de k, es decir, los números de los sustituyentes, pueden ser idénticos o diferentes entre sí. En la Fórmula (1) usada en la presente invención, n denota el número de unidades de repetición. En esta ocasión, n es un número entero de 0 o más, preferentemente en el intervalo de 0 a 20, y más preferentemente en el intervalo de 0 a 5.

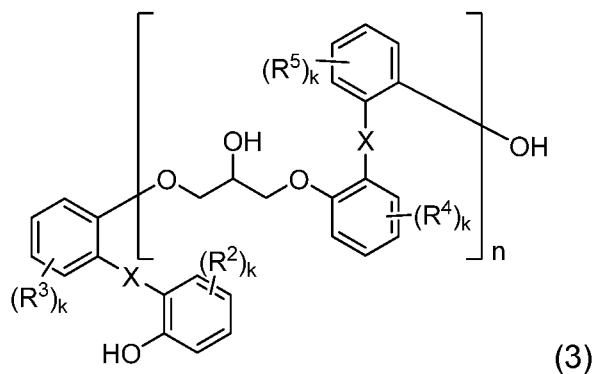
En la Fórmula (1) usada en la presente invención, X, que denota un grupo de unión, es uno seleccionado entre el grupo que consiste en -C(Y)(Z)-, que se describe a continuación, -C(=O)NH-, -C(=O)O-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -O-, -S- y - (sin átomos). De estos, por tener un módulo de elasticidad muy alto, X es de forma particularmente preferente un grupo de unión seleccionado entre el grupo que consiste en -C(Y)(Z)- (en el que los grupos sustituyentes denotados por Y y Z son cada uno un grupo alquilo que contiene 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno), -S(=O)<sub>2</sub>-, -O-, y - (sin átomos). Cuando X es -C(Y)(Z)- en la Fórmula (1) usada en la presente invención, los grupos sustituyentes denotados por Y y Z son cada uno un grupo alquilo que contiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que contiene de 6 a 15 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno. En una resina epoxídica [A] es como la representada por la Fórmula (1), Y y Z pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

Cuando el componente [A] de la presente invención es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1), la resina epoxídica [A] representada por la Fórmula (1) representa 15 a 70 partes en masa con respecto a la cantidad total de la resina epoxídica que representa 100 partes en masa, preferentemente 30 a 60 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. Si es inferior a 15 partes en masa, la resina epoxídica curada resultante carecerá de módulo de elasticidad. Si tiene más de 70 % en masa, por otro lado, dará lugar a una resina epoxídica curada que tiene una menor deformación a compresión nominal en la rotura, que da como resultado un material compuesto reforzado con fibra que carece de tenacidad interlaminar.

Cuando el componente [A] de la presente invención es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), la resina epoxídica [A] representada por la Fórmula (2) representa preferentemente 5 partes en masa o más y menos de 30 partes en masa con respecto a la cantidad total de la resina epoxídica que representa 100 partes en masa, más preferentemente 10 partes en masa o más y menos de 25 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. Si es inferior a 5 partes en masa, la resina epoxídica curada resultante carecerá de módulo de elasticidad, lo que dará lugar a un material compuesto reforzado con fibra con una menor resistencia a la compresión disminuida. Si es del 30 % en masa o más, por otro lado, dará lugar a una resina epoxídica curada que tiene una menor deformación a compresión nominal en la rotura, dando como resultado posiblemente un material compuesto reforzado con fibra que carece de tenacidad interlaminar.

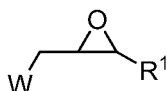
Se puede sintetizar una resina epoxídica [A] como la representada por la Fórmula [1] de la presente invención mediante un método como el que se divulga en la publicación de patente sin examinar japonesa n.º SHO58-140089. Se describe a continuación el método de síntesis.

Se puede producir una resina epoxídica [A] como la representada por la Fórmula (1) de la presente invención haciendo reaccionar, por ejemplo, un compuesto como el representado por la Fórmula (3) proporcionado a continuación (por ejemplo, 2,2'-dihidroxidifenil metano, X = CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> = átomos de hidrógeno, k = 0, n = 0) con un compuesto como el representado por la Fórmula (4) proporcionado a continuación (por ejemplo, epiclorhidrina).



[en la que, X, R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup>, k y n son los mismos que para la Fórmula (1)].

50



(4)

[en la que R<sup>1</sup> es el mismo que para la Fórmula (1), y W es un átomo de halógeno].

5 Para un compuesto como el representado por la Fórmula (4), el átomo de halógeno denotado por W puede ser, por ejemplo, el átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similares, de los cuales son preferibles el átomo de cloro y el átomo de bromo y el átomo de cloro es particularmente preferible. Los ejemplos específicos de compuestos como los representados por la Fórmula (4) incluyen epiclohidrina, epibromhidrina, clorometil oxirano y bromometil oxirano.

10 Un compuesto como el representado por la Fórmula (3) y una cantidad en exceso de un compuesto como el representado por la Fórmula (4) se someten a una reacción de adición en presencia de un catalizador tal como una sal de fosfonio y una sal de amonio cuaternario, y a continuación se añade un hidróxido de metal alcalino para producir la reacción de ciclación, produciendo de este modo una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1).

15 En primer lugar, la reacción de adición se lleva a cabo a de 40 °C a 150 °C, preferentemente de 70 °C a 140 °C, y posteriormente, la reacción de ciclación se lleva a cabo de 20 °C a 150 °C, preferentemente de 40 °C a 80 °C.

20 La cantidad del compuesto representado por la Fórmula (4) es de 2 a 20 veces en moles, preferentemente de 8 a 12 veces en moles, tan grande como la cantidad del compuesto representado por la Fórmula (3).

La cantidad del catalizador tal como la sal de fosfonio y la sal de amonio cuaternario es de 0,01 a 0,1 veces en moles tan grande como la del compuesto representado por la Fórmula (3).

25 La cantidad del hidróxido de metal alcalino es al menos la misma que, preferentemente 1,05 a 1,5 veces en moles tan grande como, la de los grupos hidroxilos en el compuesto representado por la Fórmula (3).

30 La reacción de ciclación puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o a una presión reducida de 50 a 200 mm de Hg eliminando a la vez el agua resultante mediante destilación azeotrópica con el compuesto representado por la Fórmula (4).

35 Tras la finalización de la reacción de ciclación, el resto del compuesto sin reaccionar representado por la Fórmula (4) se recupera a presión reducida y se disuelve en un disolvente orgánico insoluble en agua tal como metil etil cetona, metil isobutil cetona, y tolueno, y esta solución de reacción diluida se lava con agua para permitir que las impurezas orgánicas tales como cloruro de sodio se disuelvan en la fase acuosa, seguido por la evaporación del disolvente orgánico y la purificación.

40 Las sales de fosfonio útiles para servir como catalizador incluyen haluros de tetrafenilfosfonio. Los ejemplos de haluros de tetrafenilfosfonio incluyen bromuro de tetrafenilfosfonio y cloruro de tetrafenil fosfonio.

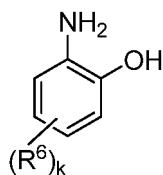
Las sales de amonio cuaternario útiles para servir como catalizador incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de trietilmetilamonio, y bromuro de trietilmetilamonio. Los catalizadores particularmente preferidos incluyen cloruro de tetrametilamonio y bromuro de tetraetilamonio.

45 Los hidróxidos de metales alcalinos útiles incluyen hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

50 Una resina epoxídica [A] como la representada por la Fórmula (2) usada para la presente invención puede sintetizarse mediante un método como el que se divulga en la publicación de patente japonesa sin examinar n.º SHO62-74918. Se describe a continuación el método de síntesis.

Una resina epoxídica [A] como la representada por la Fórmula (2) usada para la presente invención puede producirse haciendo reaccionar, por ejemplo, un compuesto como el representado por la Fórmula (5) proporcionada a continuación (por ejemplo, 2-aminofenol, R<sup>6</sup> = átomo de hidrógeno, k = 0) con un compuesto como el representado por la Fórmula (4) proporcionado anteriormente (por ejemplo, epiclohidrina).

55



(5)

[en la que,  $R^6$  y  $k$  son los mismos que para la Fórmula (2)].

5 Un compuesto como el representado por la Fórmula (5) y una cantidad en exceso de un compuesto como el representado por la Fórmula (4) se calientan para experimentar una reacción de adición, y a continuación se añade un hidróxido de metal alcalino para producir una reacción de ciclación, produciendo de este modo una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2).

10 En primer lugar, se lleva a cabo la reacción de adición a 100 °C o menos, y a continuación se lleva a cabo la reacción de ciclación de 40 °C a 100 °C.

La cantidad del compuesto representado por la Fórmula (4) es de 2 a 20 veces en moles, preferentemente de 8 a 15 veces en moles, tan grande como la cantidad del compuesto representado por la Fórmula (5).

15 La cantidad del hidróxido de metal alcalino es al menos la misma que, preferentemente 1,05 a 1,5 veces en moles tan grande como, la de los grupos amino y los grupos hidroxilo en el compuesto representado por la Fórmula (4).

20 La reacción de ciclación puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o a una presión reducida de 50 a 200 mm de Hg eliminando a la vez el agua resultante mediante destilación azeotrópica con el compuesto representado por la Fórmula (4).

25 Tras la finalización de la reacción de ciclación, el resto del compuesto sin reaccionar representado por la Fórmula (4) se recupera a presión reducida y se disuelve en un disolvente orgánico insoluble en agua tal como metil etil cetona, metil isobutil cetona, y tolueno, y esta solución de reacción diluida se lava con agua para permitir que las impurezas orgánicas tales como cloruro de sodio se disuelvan en la fase acuosa, seguido por la evaporación del disolvente orgánico y la purificación.

30 Los hidróxidos de metales alcalinos útiles incluyen hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

Componente [B]

35 Es esencial que la composición de la resina epoxídica de acuerdo con la presente invención contenga el componente [B] que es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A], y los polímeros de núcleo-envoltura. Como resultado, la fragilidad de la resina epoxídica se compensa por la tenacidad del componente

40 [B] mientras que el módulo de elasticidad bajo del componente [B] se compensa por la resina epoxídica, permitiendo por tanto una deformación a compresión nominal en la rotura que va a mejorar considerablemente asegurando que la resina epoxídica curada resultante tendrá un módulo de elasticidad alto. El uso de dicha composición de resina epoxídica permite la producción de un material compuesto reforzado con fibra con una resistencia a la compresión y una tenacidad interlaminar mejoradas de forma notable.

45 No existen limitaciones específicas sobre la resina termoplástica [B] que es compatible con la resina epoxídica [A] siempre que sea compatible con la resina epoxídica [A] usada para la presente invención. Si la resina termoplástica [B] que es compatible con la resina epoxídica [A] no está en un estado uniformemente mezclado, la existencia de una parte mezclada de forma incompleta de la resina termoplástica puede conducir a una resina epoxídica curada que tiene un módulo de elasticidad menor, dando como resultado posiblemente un material compuesto reforzado con fibra con una resistencia a la compresión baja.

50 En esta ocasión, la expresión de "uniformemente mezclado" significa que cuando la resina termoplástica [B] que es compatible con la resina epoxídica [A] se combina con la resina epoxídica [A] para hacerla coexistir, existen condiciones donde los dos componentes pueden mezclarse uniformemente a un nivel molecular entre sí. Dichas condiciones incluyen la temperatura del entorno, la velocidad de cizalladura y el tiempo de tratamiento, así como la morfología y la relación de contenido de los dos componentes. Habitualmente, la mezcla se lleva a cabo en condiciones que aseguran una mezcla fácilmente uniforme. Específicamente, [B] se pulveriza lo más finamente posible y se dispersa una cantidad tan grande como sea posible de [A] y se amasa en condiciones de temperatura, velocidad de cizalladura, y periodo de tratamiento máximos posible donde no experimentan cambios químicos tales como la modificación, seguido por la determinación de si están en un estado uniformemente mezclado. Dicha determinación



se lleva a cabo usando, por ejemplo, un microscopio óptico de tipo transmisión para observar si existen partes de [B] que quedan sin disolver. Para la presente invención, si las diferentes fases que contienen las diferentes sustancias como componentes primarios forman una estructura separada en fases de menos de 500 nm, será difícil identificarlas en las diferentes fases mediante un microscopio óptico de tipo transmisión, y se supone que existen en un estado uniformemente mezclado.

Como se ha descrito anteriormente, una región adecuada se fotografía mediante un microscopio para determinar si la composición de la resina epoxídica está en un estado uniformemente mezclado. Dicha región adecuada se encuentra como sigue en una fotografía de microscopio. Específicamente, si se espera que las partes insolubles de [B] tengan un tamaño del orden de 1  $\mu\text{m}$  (1  $\mu\text{m}$  o más y menos de 10  $\mu\text{m}$ ), se toma una fotografía con un aumento de 200 veces.

No existen limitaciones específicas sobre el polímero de núcleo-envoltura [B] siempre que consista principalmente en un constituyente nuclear en la forma de partículas que contienen un polímero o elastómero gomoso reticulado como el componente primario y un constituyente de envoltura que es principalmente de un polímero distinto al del constituyente nuclear injertado con el mismo sobre la superficie del mismo para formar partículas del constituyente nuclear con sus superficies cubiertas parcial o totalmente con el constituyente de la envoltura. En esta ocasión, el componente primario se refiere a uno que representa el 50 % de la masa o más y el 100 % de la masa o menos de la cantidad total, que representa el 100 % de la masa, del componente nuclear.

Los materiales útiles para que el componente nuclear forme dicho polímero de núcleo-envoltura incluyen polímeros producidos mediante la polimerización de al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste de monómeros de tipo dienos conjugados y monómeros de tipo acrilato o metacrilato así como resina de silicona, pero es particularmente preferible que un polibutadieno reticulado formado mediante la polimerización del butadieno, que trabaja como un monómero basado es un dieno conjugado, se utilice como el componente nuclear ya que puede asegurar una tenacidad a la fractura mejorada a temperaturas muy bajas.

Es preferible que el componente de la envoltura utilizado para formar un polímero de núcleo-envoltura se injerte mediante polimerización sobre el componente nuclear anteriormente mencionado para unirse químicamente al polímero del constituyente nuclear. Los materiales útiles para dicho constituyente de envoltura incluyen, por ejemplo, polímeros producidos mediante la polimerización de al menos uno seleccionado entre (met)acrilatos, compuestos de vinilo aromáticos, y similares.

Es preferible que el componente de la envoltura contenga un grupo funcional que pueda reaccionar con la composición de la resina epoxídica de acuerdo con la presente invención para asegurar un estado dispersado de forma estable. Los ejemplos de dicho grupo funcional incluyen un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y un grupo epoxi.

No existen limitaciones específicas sobre el polímero de núcleo-envoltura de aplicación en la presente invención, y se pueden usar los producidos según un método generalmente conocido. Sin embargo, aunque dichos polímeros de núcleo-envoltura se preparen habitualmente produciendo grumos y pulverizándolos hasta polvo y, en muchos casos, dichas partículas poliméricas de núcleo-envoltura en forma de polvo se dispersen de nuevo en resina epoxídica, es difícil para este método dispersarlas en la forma de partículas primarias en un estado estable. Es preferible por tanto que se obtenga finalmente un lote maestro de partículas primarias dispersas en resina epoxídica sin separar el material en la forma de grumos durante el proceso de producción del polímero de núcleo-envoltura. Por ejemplo, se puede adoptar un método como el que se describe en la publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) n.º 2004-315572 para producir un polímero de núcleo-envoltura mediante una técnica de polimerización que lleva a cabo la polimerización en un medio acuoso, tal como una polimerización en emulsión, polimerización en dispersión o polimerización en suspensión, para obtener un líquido en suspensión que contiene el polímero de núcleo-envoltura en un estado disperso. La suspensión resultante se puede mezclar con un disolvente orgánico que tiene solubilidad parcial en agua, tal como acetona, metil etil cetona, y otros disolventes de éteres, y se pone en contacto con un electrolito acuoso. Tal como cloruro de sodio y cloruro de potasio, para efectuar la separación de fases entre una capa de disolvente orgánico y una capa de agua, seguido por eliminar la capa de agua para separar el disolvente orgánico que contiene el polímero de núcleo-envoltura disperso, añadiendo una cantidad adecuada de resina epoxídica y eliminando finalmente el disolvente orgánico mediante evaporación.

Los productos comercialmente disponibles de dichos polímeros de núcleo-envoltura incluyen, por ejemplo, "Paraloid (marca comercial registrada)" EXL-2655 (fabricado por Kureha Corporation), que contiene un copolímero de butadieno-alquil metacrilato-estireno, Stafiloid (marca comercial registrada) AC-3355 y TR-2122 (fabricados por Takeda Pharmaceutical Company Limited), que son copolímeros de acrilato-metacrilato, Paraloid (marca comercial registrada) EXL-2611 y EXL-3387 (fabricados por Rohm and Haas Company), que son copolímeros de acrilato de butilo-metacrilato de metilo, y Kane Ace (marca comercial registrada) serie MX (fabricado por Kaneka Corporation).

Es preferible que dicho polímero de núcleo-envoltura [B] tenga un diámetro de partícula promedio de 500 nm o menos. Si tiene más de 500 nm, el módulo de elasticidad puede disminuir, dando como resultado posiblemente un material compuesto reforzado con fibra con una baja resistencia a la compresión. Es más preferentemente 1 nm o más y 300 nm o menos, y de forma aún más preferible de 5 nm o más y 100 nm o menos.

Para determinar el diámetro de partícula promedio de las partículas poliméricas de núcleo-envoltura, se observó una sección transversal de una probeta de resina curada mediante microscopía electrónica de barrido o microscopía electrónica de transmisión y se midieron los diámetros de al menos 50 o más partículas, seguido por calcular el promedio en número de las mediciones del diámetro de partícula para obtener el diámetro de partículas promedio.

5 Para partículas circulares no perfectas, tales como elípticas, en la observación, se toman sus diámetros más grandes como sus diámetros de partículas.

#### Componente [C]

10 Es esencial usar un agente de curado de amina [C] para la composición de la resina epoxídica de acuerdo con la presente invención.

Dicho agente de curado de amina [C] es un agente de curado para la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica, y es un compuesto que tiene un grupo activo que puede reaccionar con el grupo epoxi. Los

15 ejemplos del agente de curado de amina

[C] incluyen poliaminas aromáticas, diciandiamidas, ésteres de ácido aminobenzoico, derivados de imidazol, aminas alifáticas, tetrametil guanidina, aminas añadidas a tiourea, hidrazidas de ácidos carboxílicos, y complejos de ácidos de lewis tales como complejo de trifluoruro de boro - etilamina.

20

Habitualmente, existe una relación de equilibrio entre el módulo de elasticidad y la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada. Para la presente invención, existen dos tipos principales de composiciones de resinas epoxi preferidas, es decir, aquellas de acuerdo con la realización 1 donde la mayor importancia está vinculada al módulo de elasticidad y aquellas de acuerdo con la realización 2 donde la mayor importancia está

25 vinculada a la deformación.

#### Composiciones de resinas epoxi de acuerdo con la realización 1

Las composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la realización 1 de la presente invención se describen en detalle a continuación.

30

Una composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención contiene una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denomina resina epoxídica [A]; al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A] y polímeros de núcleo-envoltura, que se denomina componente [B], y una amina aromática para trabajar como agente de curado de amina, que se denomina como componente [C].

35

Los ejemplos específicos de aminas aromáticas que funcionan como agentes de curado de aminas [C] incluyen, por ejemplo, 4,4'-diaminodifenil metano, 3,3'-diaminodifenil sulfona, 4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-diisopropil-4,4'-diaminodifenil metano, 3,3'-di-t-butil-4,4'-diaminodifenil metano, 3,3'-dietil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenil metano, 3,3'-di-t-butil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenil metano, 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenil metano, 3,3'-diisopropil-5,5'-dietil-4,4'-diaminodifenil metano, 3,3'-di-t-butil-5,5'-dietil-4,4'-diaminodifenil metano, 3,3'-di-t-butil-5,5'-diisopropil-4,4'-diaminodifenil metano, y 3,3',5,5'-tetra-t-butil-4,4'-diaminodifenil metano. En particular, la amina aromática es preferentemente diaminodifenil sulfona o un derivado de la misma desde el punto de vista de la resistencia térmica y las características mecánicas.

40

45

Los productos comercialmente disponibles de diaminodifenil sulfona, los derivados de los mismo, o los isómeros de los mismos incluyen Seikacure S (fabricado por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 3,3'-DAS (fabricado por Mitsui Fine Chemical, Inc.), Kayahard (marca comercial registrada) A-A (fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.), Lonzacure (marca comercial registrada) M-DEA, Lonzacure (marca comercial registrada) M-MIPA, y Lonzacure (marca comercial registrada) M-DIPA (fabricados todos por Lonza Japan).

50

#### Resina epoxídica [D]

55 De acuerdo con la presente realización, una resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D] está preferentemente contenida además de una resina epoxídica [A] como la representada por la Fórmula (2). No existen limitaciones específicas sobre la resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D] para la presente invención siempre que contenga tres o más grupos glicidilo. La adición de dicha resina epoxídica de tipo amina funcional [D] sirve para minimizar el aumento de la viscosidad en la composición de la resina epoxídica asegurando a la vez que la producción de una resina epoxídica curada tenga un módulo de elasticidad y una resistencia térmica requeridos y que un material compuesto reforzado con fibra que tenga una resistencia a la compresión muy mejorada.

60

En particular, el uso de la resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D] junto con la resina epoxídica [A], la resina termoplástica [B] y diaminodifenil sulfona como el agente de curado de amina [C] sirve para producir una composición de resina epoxídica que tiene una densidad de reticulación moderadamente alta. Por ejemplo, esto sugiere que la composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención puede utilizarse para fabricar material de

65

aeronaves proporcionando una resina epoxídica curada que tiene un módulo de elasticidad bajo a la alta temperatura y la alta humedad a la que el material de la aeronave puede estar expuesto y proporcionar un material compuesto reforzado con fibra que mantiene una resistencia a la compresión alta.

- 5 Los ejemplos de la resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D] incluyen tetraglicidil diaminodifenil metano, tetraglicidil diamino difenil sulfona, y tetraglicidil xilileno diamina; triglicidil aminofenol y triglicidil aminocresol diferentes que la resina epoxídica [A] representada por la Fórmula (2); y las formas sustituidas con halógeno, sustituidas con alquilo, o hidrogenadas de las mismas.
- 10 Los productos comercialmente utilizables disponibles de tetraglicidil diaminodifenil metano incluyen SUMI-EPOXY (marca comercial registrada) ELM434 (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), YH434L (fabricado por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), JER (marca comercial registrada) 604 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), y Araldite (marca comercial registrada) MY720, Araldite (marca comercial registrada) MY721, y Araldite (marca comercial registrada) MY9512 (fabricados todos por Huntsman Japan KK).
- 15 Los productos comercialmente disponibles de tetraglicidil diaminodifenil sulfona incluyen TG3DAS (fabricado por Mitsui Fine Chemical, Inc.).
- 20 Los productos comercialmente disponibles de tetraglicidil xilileno diaminas y los productos hidrogenados de las mismas incluyen Tetrad (marca comercial registrada) -X y Tetrad (marca comercial registrada) -C (fabricados ambos por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.).
- 25 Los productos comercialmente disponibles útiles de triglicidil aminofenol o triglicidil aminocresol diferentes de la resina epoxídica [A] representada por la Fórmula (2) incluyen SUMI-EPOXY (marca comercial registrada) ELM100, SUMI-EPOXY (marca comercial registrada) ELM120 (fabricados ambos por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), Araldite (marca comercial registrada) MY0500, Araldite (marca comercial registrada) MY0510, y Araldite (marca comercial registrada) MY0600 (fabricados todos por Huntsman Japan KK), y JER (marca comercial registrada) 630 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation).
- 30 La resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D] de acuerdo con la presente invención representa preferentemente de 20 a 70 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa, más preferentemente de 30 a 60 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. Si es inferior a 20 partes en masa, la resina epoxídica curada resultante carecerá de módulo de elasticidad, lo que dará lugar posiblemente a un material compuesto reforzado con fibra con una resistencia a la compresión disminuida. Si tiene más de 70 partes en masa, por otro lado, la densidad de reticulación puede aumentar mucho para producir una disminución muy grande en el porcentaje de elongación, conduciendo posiblemente a una resina curada con una deformación muy pequeña en la rotura a compresión.
- 35
- 40 Para esta realización, la resina termoplástica [B] que es compatible con la resina epoxídica [A] tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea (denominada ocasionalmente Tg) de 150 °C o más, más preferentemente 180 °C o más, y aún más preferentemente 220 °C o más. Si la resina termoplástica [B] tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 150 °C, puede conducir a un producto moldeado que puede experimentar fácilmente de una deformación térmica. La temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica [B] se determina llevando a cabo DSC (calorimetría diferencial de barrido) en el intervalo de temperatura de 0 °C a 350 °C a una temperatura de calentamiento de 10 °C/ min y calculando la temperatura del punto intermedio de acuerdo con la norma JIS K7121-1987.
- 45
- 50 Las sustancias que pueden servir como la resina termoplástica [B] incluyen policarbonato (Tg: 150 °C), polisulfona (Tg: 190 °C), poliéter imida (Tg: 215 °C), y poliéter sulfona (Tg: 225 °C).
- Los productos comercialmente disponibles de policarbonato incluyen Panlite (marca comercial registrada) K1300Y (fabricado por Teijin Limited).
- 55 los productos comercialmente disponibles de polisulfona incluyen UDEL (marca comercial registrada) P-1700, UDEL (marca comercial registrada) P-3500, y Virantage (marca comercial registrada) VW-30500RP (fabricados todos por Solvay Speciality Polymers).
- Los productos comercialmente disponibles de polieterimida incluyen Ultem (marca comercial registrada) 1000 y Ultem (marca comercial registrada) 1010 (fabricados ambos por SABIC).
- 60
- 65 Los productos comercialmente disponibles de poliéter sulfona incluyen SUMIKAXCEL (marca comercial registrada) PES3600P, SUMIKAXCEL (marca comercial registrada) PES5003P, SUMIKAXCEL (marca comercial registrada) PES5200P, SUMIKAXCEL (marca comercial registrada) PES7600P (fabricados todos por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), Ultrason (marca comercial registrada) E2020P SR (fabricado por BASF), GAFONE (marca comercial registrada) 3600R, GAFONE (marca comercial registrada) 3000R, y Virantage (marca comercial registrada) VW-10700RP (fabricados todos por Solvay Speciality Polymers).

La resina termoplástica [B] que es compatible con la resina epoxídica [A] para la presente invención representa de 5 a 35 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa, y más preferentemente 10 a 25 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. El polímero de núcleo-envoltura [B] para la presente invención representa preferentemente de 0,1 a 1 parte en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa, y más preferentemente, 0,5 a 8 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. Si es menor que el límite inferior, dará lugar a una resina epoxídica curada que tiene una menor deformación a compresión nominal en la rotura, dando como resultado posiblemente un material compuesto reforzado con fibra que tiene tenacidad interlaminar insuficiente. Si es mayor que el límite superior, por otro lado, la composición de resina epoxídica experimentará un aumento en la viscosidad y por consiguiente, la composición de resina epoxídica y el material preimpregnado producido a partir de la misma no conseguirá tener una procesabilidad y manejabilidad suficientemente alta.

#### 15 Partículas de resina termoplástica [E]

De acuerdo con la presente realización, además, es preferible añadir partículas de resina termoplástica [E] que son insolubles en la resina epoxídica [A] y de al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en poliamida, poliimida, poliamida-imida, policarbonato, y sulfuro de polifenileno. La adición de dichas partículas de resina termoplástica [E] conduce a una resina epoxídica curada con una deformación mejorada en la rotura a la compresión y un material compuesto reforzado con fibra con una ductilidad intercapa mejorada.

En esta ocasión, la expresión "ser insoluble" significa que las partículas de resina termoplástica [E] sustancialmente no se disuelven en la resina epoxídica [A] cuando la resina epoxídica [A] que contiene las partículas de resina termoplástica [E] se cura térmicamente. Esto se confirmó mediante, por ejemplo, la observación que muestra que las partículas en la resina epoxídica curada mantienen sus tamaños originales sin reducción sustancial de tamaño y existen interfases definidas entre las partículas y la resina de la matriz.

Para determinar la estructura de fases de la resina epoxídica curada como se ha descrito anteriormente, se puede llevar a cabo, por ejemplo, el siguiente procedimiento, para la medición. La superficie de una probeta de resina epoxídica curada se pulió y a continuación se fotografió a un aumento de 200 o más usando un microscopio electrónico de transmisión.

Las partículas de resina termoplástica [E] son preferentemente de al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en poliamida, poliimida, poliamida-imida, policarbonato, y sulfuro de polifenileno. De estos, la poliamida es la más preferible, y los compuestos de poliamida preferibles incluyen copolímeros de nailon 12, nailon 6, nailon 11, nailon 6/12, y productos de poliamida transparentes, térmicamente resistentes tales como Grilamid (marca comercial registrada) TR-55, Grilamid (marca comercial registrada) TR-90, y Grilamid (marca comercial registrada) TR-70LX (fabricados todos por Emser Werke, Inc.). Con respecto a la forma de las partículas de resina termoplástica [E] que son insolubles en resina epoxídica [A], pueden ser partículas esféricas, partículas no esféricas, o partículas porosas, de las cuales son preferibles las partículas esféricas porque garantizan una alta viscoelasticidad evitando el deterioro de las características del flujo de la resina y garantizan también una alta tenacidad interlaminar eliminando potenciales puntos inicio de concentración de tensiones en la resina.

Los productos comercialmente disponibles de las partículas de poliamida incluyen SP-500, SP-10 (fabricados ambos por Toray Industries, Inc.), Orgasol (marca comercial registrada) 1002D, Orgasol (marca comercial registrada) 2002, Orgasol (marca comercial registrada) 3202 (fabricados todos por Arkema), y Trogamid (marca comercial registrada) T5000 (fabricado por Daicel-Evonik Ltd.).

#### 50 Composiciones de resinas epoxi de acuerdo con la realización 2

Las composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la realización 2 de la presente invención se describen en detalle a continuación.

Una composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención contiene una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denomina resina epoxídica [A]; al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A] y polímeros de núcleo-envoltura, que se denomina como componente [B], y diacindiamida o un derivado de la misma para trabajar como agente de curado de amina, que se denomina como componente [C].

El uso de diacindiamida o un derivado de la misma como agente de curado de amina [C] es eficaz debido a un buen equilibrio entre la curabilidad a las temperaturas bajas, el módulo de elasticidad y el porcentaje de elongación, así como una alta estabilidad en almacenamiento de la composición de resina aunque de resistencia térmica inferior en comparación con el uso de diaminodifenil sulfona o un derivado o un isómero de la misma.

Dichos derivados de diacindiamida se forman uniendo diacindiamida a diversos compuestos y pueden estar en la forma de productos de reacción con una resina epoxídica, compuestos de vinilo, compuestos acrílicos o similares.

5 Los productos comercialmente disponibles de diacindiamida incluyen DICY-7 y DICY-15 (fabricados ambos por Mitsubishi Chemical Corporation).

10 Diacindiamida se puede usar sola o junto con un catalizador de curado para diacindiamida o un agente de curado para la resina epoxídica. Dichos catalizadores de curación para diacindiamida que se van a combinar incluyen catalizadores basados en urea, basados en imidazol, y basados en ácidos de Lewis. Los productos comercialmente disponibles basados en urea incluyen DCMU 99 (fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.), Omicure 24, Omicure 52, y Omicure 94 (fabricados todos por CVC Specialty Chemicals, Inc.).

15 Los productos comercialmente disponibles basados en imidazol incluyen 2MZ, 2PZ, y 2E4MZ (fabricados todos por Shikoku Chemicals Corporation).

Dichos catalizadores de ácidos de Lewis incluyen complejos de boro halogenado y una base, tal como complejos de trifluoruro de boro / piperidina, complejos de trifluoruro de boro / monoetil amina, complejos de trifluoruro de boro / trietanol amina, y complejos de trifluoruro de boro / octil amina.

20 Resina epoxídica [F]

25 Para esta realización, es preferible añadir una resina epoxídica [F] que tenga un equivalente de epoxi en el intervalo de 300 a 5.000 y que tenga una estructura principal de bisfenol. No existen limitaciones específicas sobre la resina epoxídica [F] que tiene una estructura principal de bisfenol usada para la presente invención siempre que sea una resina epoxídica que tenga un equivalente de epoxi en el intervalo especificado y que tenga una estructura principal de bisfenol. La adición de la resina epoxídica [F] que tiene una estructura principal de bisfenol sirve para formar una resina epoxídica curada que tiene un módulo de elasticidad alto y un porcentaje de elongación para asegurar la producción de un material compuesto reforzado con fibra que tiene una tenacidad interlaminar muy mejorada.

30 En particular, el uso combinado del componente [F] con la resina epoxídica [A], el componente [B] que es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas es compatible con la resina epoxídica [A], y los polímeros de núcleo-envoltura, y la dicianamida adoptada como el agente de curado de amina [C] puede servir para asegurar la tenacidad interlaminar requerida sin experimentar deterioro en las características mecánicas estáticas tales como el módulo de elasticidad. Esto es particularmente ventajoso en el campo de la fabricación de artículos deportivos que requieren una alta resistencia al impacto.

40 Para la presente invención, el componente [F] que es una resina epoxídica que tiene una estructura principal de bisfenol tiene un equivalente de epoxi en el intervalo de 300 a 5.000, más preferentemente en el intervalo de 800 a 2.500. Un equivalente de epoxi de menos de 300 puede conducir a una resina epoxídica curada con una alta densidad de reticulación, dando como resultado posiblemente un material compuesto reforzado con fibra con una tenacidad interlaminar disminuida que puede experimentar fácilmente daño al impacto. Un equivalente de epoxi de más de 5.000 puede conducir a una resina epoxídica curada con una menor densidad de reticulación y, por consiguiente, una menor resistencia térmica, dando como resultado posiblemente un material compuesto reforzado con fibra que experimenta deformación y distorsión durante su moldeo o cuando está en uso.

45 Se puede determinar el equivalente de epoxi mediante el ensayo de titulación especificado en la norma JIS K7236 (2001), pero cuando se combina una pluralidad de resinas epoxi teniendo cada una un equivalente de epoxi conocido, el equivalente de epoxi de la mezcla puede calcularse de manera grosera como se describe a continuación. En esta ocasión, se supone la utilización de tres componentes. Por ejemplo, cuando se combinan Wx partes en masa de resina epoxídica X que tiene un equivalente de epoxi de Ex (g/eq), Wy partes en masa de resina epoxídica Y que tiene un equivalente de epoxi de Ey (g/eq), y Wz partes en masa de resina epoxídica Z que tiene un equivalente de epoxi de Ez (g/eq), el equivalente de epoxi de la mezcla se proporciona mediante la ecuación que se presenta a continuación.

$$\text{Equivalente de epoxi} = (Wx + Wy + Wz) / (Wx/Ex + Wy/Ey + Wz/Ez)$$

55 La resina epoxídica [F] que tiene una estructura principal de bisfenol para la presente invención representa de 20 a 60 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa, y más preferentemente, 25 a 50 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. Si es inferior a 20 partes en masa, la resina epoxídica curada resultante carecerá de deformabilidad plástica, lo que dará lugar posiblemente a un material compuesto reforzado con fibra con una tenacidad interlaminar insuficiente. Si tiene más de 60 partes en masa, la resina epoxídica curada resultante carecerá de resistencia, dando como resultado posiblemente un material compuesto reforzado con fibra que experimenta deformación y distorsión durante su moldeo.

65 Las sustancias útiles para la resina epoxídica [F] que tiene una estructura principal de bisfenol incluyen resinas epoxi que contienen una estructura principal de bisfenol tales como bisfenol de tipo A, bisfenol de tipo F, bisfenol de tipo S,

bisfenol de tipo AD, compuestos epoxi modificados con uretano o isocianato, y formas sustituidas con halógeno, sustituidas con alquilo, o hidrogenadas de estos bisfenoles. Los ejemplos específicos de dichas resinas epoxi incluyen los siguientes.

5 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo bisfenol A incluyen jER (marca comercial registrada) 1001, jER (marca comercial registrada) 1004, jER (marca comercial registrada) 1007, jER (marca comercial registrada) 1009, y jER (marca comercial registrada) 1010 (fabricados todos por Mitsubishi Chemical Corporation).

10 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo bisfenol F incluyen jER (marca comercial registrada) 4004P, jER (marca comercial registrada) 4005P, jER (marca comercial registrada) 4007P, jER (marca comercial registrada) 4010P (fabricados todos por Mitsubishi Chemical Corporation), y EPOTOHTO (marca comercial registrada) YDF-2001 (fabricado por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.).

15 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica modificada con uretano incluyen AER4152 (fabricado por Asahi Kasei E-materials Corp.), que tiene un anillo de oxazolidona.

20 Para esta realización, la resina termoplástica [B] que es compatible con la resina epoxídica [A] tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea (denominada ocasionalmente Tg) en el intervalo de 60 °C a menos de 150 °C, más preferentemente en el intervalo de 80 °C a 140 °C. Si la temperatura de transición vítrea es menor de 60 °C, los moldeos resultantes pueden experimentar fácilmente deformación térmica. Si tiene más de 150 °C, por otro lado, será difícil controlar la viscoelasticidad, dificultando el proporcionar un material preimpregnado con características mejoradas de adherencia y drapeado.

25 Las sustancias que pueden servir como la resina termoplástica [B] incluyen resina de polivinil acetal (Tg: 100 °C a 145 °C), poli(alcohol vinílico) (Tg: 80 °C a 100 °C), y resina fenoxi (Tg: 60 °C a 140 °C). Polivinil formal, en particular, se puede usar de forma adecuada ya que tiene una compatibilidad más o menos alta con epoxi como para servir para producir un material compuesto reforzado con fibra con una elevada tenacidad interlaminar.

30 Más específicamente, los productos comercialmente disponibles de resina de polivinil acetal incluyen Denka Formal (marca comercial registrada), Denka Butyral (marca comercial registrada) (fabricados ambos por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), y Vinylec (marca comercial registrada) K (fabricado por JNC Corporation).

35 Los productos comercialmente disponibles de resina fenoxi incluyen UCAR (marca comercial registrada) PKHP (fabricado por Union Carbide Corporation), Phenototo (marca comercial registrada) YP-50 y Phenototo (marca comercial registrada) YP-50S (fabricados ambos por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.).

40 Dicha resina termoplástica [B] que es compatible con la resina epoxídica [A] representa preferentemente de 2 a 20 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa, y más preferentemente 3 a 8 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. El polímero de núcleo-envoltura [B] para la presente invención representa preferentemente de 0,1 a 10 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa, y más preferentemente, 0,5 a 8 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. Si es menor que el límite inferior, dará lugar a una resina epoxídica curada que tiene una menor deformación a compresión nominal en la rotura, dando como resultado posiblemente un material compuesto reforzado que no consigue tener una tenacidad interlaminar suficiente. Si es mayor que el límite superior, por otro lado, la composición de resina epoxídica experimentará un aumento en la viscosidad y por consiguiente, la composición de resina epoxídica y el material preimpregnado producido a partir de la misma no conseguirá tener una procesabilidad y manejabilidad suficientemente alta.

50 Otras resinas epoxi

La composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención puede contener además otro componente de resina además de una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denomina componente [A]; una resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D]; y una resina epoxídica que tiene una estructura principal de bisfenol y que tiene un equivalente de epoxi en el intervalo de 300 a 5.000, que se denota como [F]". Dicho componente puede ser una única resina epoxídica o una combinación de una pluralidad de resinas epoxi. Los ejemplos específicos incluyen una resina epoxídica de tipo fenol novolac, una resina epoxídica de tipo cresol novolac, una resina epoxídica de tipo resorcinol, una resina epoxídica de tipo dicitlopentadieno, una resina epoxídica con una estructura principal de bifenilo, una resina epoxídica con una estructura principal de fluoreno, una resina epoxídica con una estructura principal de bisfenol diferente de [F], y formas sustituidas con halógeno, sustituidas con alquilo, o hidrogenadas de dichos bisfenoles. Los ejemplos de la resina epoxídica tienen una estructura principal de bisfenol que incluye bisfenol de tipo A, bisfenol de tipo F, bisfenol de tipo S, bisfenol de tipo AD, compuestos de resina epoxídica modificados con uretano o isocianato, y formas sustituidas con halógeno, sustituidas con alquilo, o hidrogenadas de estos bisfenoles. Los productos específicos de dichas resinas epoxi incluyen los siguientes.

- Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo fenol novolac incluyen jER (marca comercial registrada) 152, jER (marca comercial registrada) 154 (fabricados ambos por Mitsubishi Chemical Corporation), Epicron (marca comercial registrada) N-740, Epicron (marca comercial registrada) N-770, y Epicron (marca comercial registrada) N-775 (fabricados todos por DIC Corporation).
- 5 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo cresol novolac incluyen Epicron (marca comercial registrada) N-660, Epicron (marca comercial registrada) N-665, Epicron (marca comercial registrada) N-670, Epicron (marca comercial registrada) N-673, y Epicron (marca comercial registrada) N-695 (fabricados todos por DIC Corporation), y EOCN-1020, EOCN-102S, y EOCN-104S (fabricados todos por Nippon Kayaku Co., Ltd.), y SUMI-EPOXY (marca comercial registrada) ESCN-195XF y 195XL (fabricados ambos por Sumitomo Chemical Co., Ltd.).
- 10 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo resorcinol incluyen Denacol (marca comercial registrada) EX-201 (fabricado por Nagase ChemteX Corporation).
- 15 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo dicitlopentadieno incluyen Epicron (marca comercial registrada) HP7200, Epicron (marca comercial registrada) HP7200L, y Epicron (marca comercial registrada) HP7200H (fabricados todos por DIC Corporation), Tactix 558 (fabricado por Huntsman Japan KK), XD-1000-1L y XD-1000-2L (fabricados ambos por Nippon Kayaku Co., Ltd.).
- 20 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica con una estructura principal de bifenilo incluyen jER (marca comercial registrada) YX4000H, jER (marca comercial registrada) YX4000, y jER (marca comercial registrada) YL6616 (fabricados todos por Mitsubishi Chemical Corporation), y NC-3000 (fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.).
- 25 los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica con una estructura principal de fluoren incluyen Oncoat (marca comercial registrada) EX-1010, Oncoat (marca comercial registrada) EX-1011, Oncoat (marca comercial registrada) EX-1012, Oncoat (marca comercial registrada) EX-1020, Oncoat (marca comercial registrada) EX-1030, Oncoat (marca comercial registrada) EX-1040, Oncoat (marca comercial registrada) EX-1050, y Oncoat (marca comercial registrada) EX-1051 (fabricados todos por Nagase ChemteX Corporation).
- 30 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo bisfenol A incluyen EPOTOHTO (marca comercial registrada) YD128 (fabricado por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), jER (marca comercial registrada) 825, jER (marca comercial registrada) 828, y jER (marca comercial registrada) 834 (fabricados todos por Mitsubishi Chemical Corporation).
- 35 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo bisfenol F incluyen Epicron (marca comercial registrada) 830 y Epicron (marca comercial registrada) 835 (fabricados ambos por DIC Corporation), jER (marca comercial registrada) 806 y jER (marca comercial registrada) 807 (fabricados ambos por Mitsubishi Chemical Corporation), y EPOTOHTO (marca comercial registrada) YDF170 (fabricado por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.).
- 40 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo bisfenol S incluyen Epicron (marca comercial registrada) EXA-1514 (fabricado por DIC Corporation).
- 45 Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo bisfenol AD incluyen EPOMIK (marca comercial registrada) R710 y EPOMIK (marca comercial registrada) R1710 (fabricados ambos por Printec, Inc.).
- Los productos comercialmente disponibles de resina epoxídica modificada con uretano o isocianato incluyen Adekaresin (marca comercial registrada) EPU-7N (fabricado por Adeka Corporation).
- 50 Para la presente invención, la composición puede contener un agente de curado de amina [C], parte del cual se puede someter a una reacción preliminar por adelantado. En algunos casos, este método puede servir eficazmente para el ajuste de la viscosidad y la mejora de la estabilidad en almacenamiento.
- 55 Para la composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención, es preferible que los constituyentes (componentes) diferentes del agente de curado de amina [C] se calienten en primer lugar y se amasen uniformemente a una temperatura de aproximadamente 160 °C y se enfríen a una temperatura de aproximadamente 80 °C, seguido por la adición del agente de curado de amina [C] y un amasado adicional, aunque los métodos que se van a usar para mezclar los componentes no se limitan a estos.
- 60 Diferentes tipos de fibra de refuerzo pueden servir para la presente invención, e incluyen fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de grafito, fibra de aramida, fibra de boro, fibra de alúmina, y fibra de carburo de silicio. Se pueden usar dos o más de estos tipos de fibra de refuerzo en combinación, pero se prefiere el uso de fibra de carbono o fibra de grafito para proporcionar moldes de peso ligero con una alta durabilidad. con un módulo específico y una resistencia específica altos, se usa de forma favorable fibra de carbono, particularmente cuando es necesario producir materiales
- 65 de peso ligero o resistencia alta.

Con respecto a la fibra de carbono usada de forma favorable para la presente invención, se puede adoptar virtualmente cualquier tipo adecuado de fibra de carbono para usos variados, pero es preferible para la fibra de carbono que se va a usar tener un módulo de tracción de no más de 400 GPa desde el punto de vista de la resistencia al impacto. Desde el punto de vista de la resistencia, se prefiere la fibra de carbono con una resistencia a la tracción de 4,4 a 6,5 GPa debido a que se puede producir un material compuesto con alta rigidez y una alta resistencia mecánica. La elongación a tracción es también un factor importante, y es preferible que la fibra de carbono tenga una resistencia alta y un porcentaje de elongación alto de 1,7 % a 2,3 %. La fibra de carbono más adecuada tendrá varias características buenas que incluyen simultáneamente un módulo de tracción de al menos 230 GPa, una resistencia a la tracción de al menos 4,4 GPa, y una elongación a tracción de al menos 1,7 %.

Los productos comercialmente disponibles de fibra de carbono incluyen TORAYCA (marca comercial registrada) T800G-24K, TORAYCA (marca comercial registrada) T800S-24K, TORAYCA (marca comercial registrada) T700G-24K, TORAYCA (marca comercial registrada) T300-3K, y TORAYCA (marca comercial registrada) T700S-12K (fabricados todos por Toray Industries, Inc.).

Con respecto a la forma y el modo de alineación de las fibras de carbono, se pueden adoptar fibras en paralelo largas en una dirección, tela tejida, u otros, de forma adecuada, pero si se va a obtener un material compuesto con fibra de carbono que es de peso ligero y muy duradero de forma relativa, es preferible usar fibras de carbono en la forma de fibras largas (haces de fibras) en paralelo, en una dirección, tela tejida, u otras fibras continuas.

El material preimpregnado de acuerdo con la presente invención se produce impregnando la fibra de refuerzo anteriormente mencionada con una composición de resina epoxídica anteriormente mencionada. En el material preimpregnado, la fracción de masa de la fibra es preferentemente de 40 a 90 % en masa, más preferentemente de 50 a 80 % en masa. Si la fracción de masa de la fibra es demasiado pequeña, el material compuesto resultante será demasiado pesado y las ventajas del material compuesto reforzado con fibra, tales como una resistencia específica alta y un módulo específico, se alterarán en algunos casos, mientras que si la fracción de masa de la fibra es demasiado grande, no se conseguirá correctamente la impregnación con la composición de resina y el material compuesto resultante tendrá muchos huecos, conduciendo posiblemente a un deterioro grande de las características mecánicas.

No existen limitaciones específicas sobre la forma de la fibra de refuerzo, que puede estar, por ejemplo, en forma de fibras largas en paralelo en una dirección, en forma de estopa, en una tela tejida, enmarañadas, en forma de tejido de punto, o trenza. Para aplicaciones que requieren una resistencia específica alta y un módulo específico alto, en particular, lo más adecuado es una disposición en paralelo unidireccional de la fibra de refuerzo, pero una disposición como tela (tela tejida) es también adecuada para la presente invención debido a su fácil manipulación.

El material preimpregnado de acuerdo con la presente invención puede producirse mediante algún método diferente en el que la composición de resina epoxídica usada como resina de matriz se disuelve en un disolvente tal como metil etil cetona y metanol para producir una solución con una viscosidad menor y a continuación se usa para impregnar la fibra de refuerzo (método húmedo), y un método de fundido en caliente en el que la resina de matriz se calienta para disminuir su viscosidad y a continuación se usa para impregnar la fibra de refuerzo (método seco).

El método húmedo incluye las etapas de sumergir la fibra de refuerzo en una solución de una composición de resina epoxídica, es decir, la resina de matriz, sacarla, y evaporar el disolvente usando un horno, etc., mientras que el método de la masa fundida (método seco) incluye las etapas de calentar una composición de resina epoxídica para reducir la viscosidad e impregnar directamente la fibra de refuerzo con esta, o las etapas de recubrir papel antiadhesivo o similar con la composición de resina epoxídica para preparar una película, unir la película para cubrir cualquiera o ambos lados de una lámina de fibra de refuerzo y presionarla, calentando a la vez de tal manera que la fibra de refuerzo se impregna con la resina. Se prefiere el método de la masa fundida para la presente invención y} que el material preimpregnado resultante estará sustancialmente exento de disolvente residual.

Las pilas de material preimpregnado resultante se apilan, y las láminas obtenidas se calientan bajo presión para curar la resina de la matriz, proporcionando de este modo el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención.

En esta ocasión, la aplicación de calor y presión se lleva a cabo usando un método adecuado tal como moldeo por presión, moldeo en autoclave, método de moldeo en autoclave, moldeo por embolsado, moldeo mediante cinta de envoltura, y moldeo mediante presión interna.

El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención puede producirse mediante un método de moldeo exento de preimpregnado en el que la fibra de refuerzo se impregna directamente con la composición de resina epoxídica, seguido por calentamiento para la curación, y los ejemplos de dicho método incluyen el laminado manual, devanado de filamentos, pultrusión, moldeo por inyección de resina, y moldeo por transferencia de resina. Para estos métodos, es preferible que dos líquidos, es decir, una resina base formada por resina epoxídica que contiene el componente [A] y un agente de curado de la resina epoxídica que contiene un agente de curado de amina usado como componente [C], se mezclen inmediatamente antes del uso para preparar una composición de resina



epoxídica.

El material compuesto con fibra reforzada producido a partir de la composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención se usa favorablemente como resina de matriz para producir elementos de aeronaves, productos industriales generales, y artículos deportivos. Más específicamente, sus aplicaciones preferidas en la industria aeroespacial incluyen elementos de estructuras primarias de la aeronave tales como las alas principales, la unidad de la cola, y vigas del piso; elementos de las estructuras secundarias tales como los dispositivos hipersustentadores, alerones, cubiertas, carenado y otros materiales interiores; y elementos de las estructuras de satélites artificiales tales como la caja del motor del cohete. De estas aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, los elementos de la estructura principal de la aeronave, incluyendo la estructura exterior y la estructura principal de las alas, que requieren particularmente una alta resistencia al impacto así como una alta resistencia a bajas temperaturas para resistir la frialdad durante los vuelos a elevadas altitudes representan particularmente aplicaciones adecuadas del material compuesto con fibra reforzada de acuerdo con la presente invención. Sus aplicaciones preferidas para los usos industriales generales incluyen los elementos estructurales de vehículos tales como automóviles, barcos y vehículos ferroviarios; e ingeniería civil y materiales de construcción tales como ejes motores, muelles, palas de molinos de viento, turbinas de diversos tipos, recipientes a presión, volantes, rodillos para la fabricación de papel, materiales para techos, cables, barras de refuerzo, y materiales de refuerzo para reparaciones. Las aplicaciones preferidas en la industria de los artículos deportivos incluyen palos de golf, cañas de pescar, raquetas de tenis, bádminton, squash, etc., palos de hockey, y bastones de esquí.

### Ejemplos

La composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención se describe más específicamente a continuación con referencia a los Ejemplos. Se describen en primer lugar a continuación los procedimientos de preparación de materiales de resina y los métodos de evaluación usados en los Ejemplos. Las evaluaciones llevadas a cabo en los Ejemplos se realizaron en una atmósfera con una temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del 50 % salvo que se especifique otra cosa.

<Resina epoxídica>

<[A] una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2)>

- compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol

[Método para la producción del compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol: basado en la publicación de solicitud de patente japonesa sin examinar n.º Sho 58-140089]

En un matraz de tres bocas de 1 litro provisto de termómetro, enfriador y agitador, se alimentaron 93,1 g (0,5 moles) de 2,2'-bifenol, 462,5 g (5,0 moles) de epíclorhidrina y 3,9 g (0,025 moles) de bromuro de tetrametilamonio, y se sometieron a reacción a temperatura de reflujo ( $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durante 2 horas.

Después, la solución de reacción se enfrió a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se conectó el separador de agua, seguido por la adición de 44,0 g (1,1 moles) de hidróxido de sodio y llevando a cabo la reacción de ciclación a presión reducida (150 a 100 mm de Hg). El agua resultante se retiró continuamente del sistema mediante destilación azeotrópica con epíclorhidrina y se terminó la reacción cuando el volumen del agua formada alcanzó 18 ml.

Se recuperó la epíclorhidrina sin reaccionar de 0,1 to 50 mm de Hg y  $60\text{ a }110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se añadió 1 litro de metil etil cetona al producto de reacción para producir una suspensión, que se lavó a continuación intensamente con 500 ml de agua para eliminar el cloruro de sodio formado como subproducto.

Se retiró la metil etil cetona de la solución lavada del producto de reacción evaporando está a presión reducida usando un evaporador rotatorio para proporcionar 104,4 g de un líquido viscoso de color amarillo claro. La resina resultante tenía un equivalente de epoxi de 177.

- compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano

[Método para la producción del compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano: basado en la publicación de solicitud de patente japonesa sin examinar (Kokai) n.º SHO 58-140089]

En un matraz de tres bocas de 1 litro provisto de termómetro, enfriador y agitador, se alimentaron 100,1 g (0,5 moles) de 2,2'-dihidroxidifenil metano, 462,5 g (5,0 moles) de epíclorhidrina y 3,9 g (0,025 moles) de bromuro de tetrametilamonio, y se sometieron a reacción a temperatura de reflujo ( $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durante 2 horas.

Después, la solución de reacción se enfrió a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se conectó el separador de agua, seguido por la adición de 44,0 g (1,1 moles) de hidróxido de sodio y llevando a cabo la reacción de ciclación a presión reducida (150 a 100 mm de Hg).

El agua resultante se retiró continuamente del sistema mediante destilación azeotrópica con epiclorhidrina y se terminó la reacción cuando el volumen del agua formada alcanzó 18 ml.

5 Se recuperó la epiclorhidrina sin reaccionar de 0,1 to 50 mm de Hg y 60 a 110 °C, y se añadió 1 litro de metil etil cetona al producto de reacción para producir una suspensión, que se lavó a continuación intensamente con 500 ml de agua para eliminar el cloruro de sodio formado como subproducto.

10 Se retiró la metil etil cetona de la solución lavada del producto de reacción evaporando está a presión reducida usando un evaporador rotatorio para proporcionar 109,3 g de un material sólido de color blanco. La resina resultante tenía un equivalente de epoxi de 169.

• compuesto de glicidilo de 2,2'-metileno-bis(4-metilfenol)

15 [Método para la producción del compuesto de glicidilo de 2,2'-metileno-bis(4-metilfenol): basado en la publicación de solicitud de patente japonesa sin examinar (Kokai) n.º SHO 58-140089]

20 En un matraz de tres bocas de 1 litro provisto de termómetro, enfriador y agitador, se alimentaron 114,1 g (0,5 moles) de 2,2'-metileno-bis(4-metilfenol), 462,5 g (5,0 moles) de epiclorhidrina, y 3,9 g (0,025 moles) de bromuro de tetrametilamonio y se sometieron a reacción a temperatura de reflujo (117 °C) durante 2 horas.

25 Después, la solución de reacción se enfrió a 60 °C y se conectó el separador de agua, seguido por la adición de 44,0 g (1,1 moles) de hidróxido de sodio y llevando a cabo la reacción de ciclación a presión reducida (150 a 100 mm de Hg). El agua resultante se retiró continuamente del sistema mediante destilación azeotrópica con epiclorhidrina y se terminó la reacción cuando el volumen del agua formada alcanzó 18 ml.

30 Se recuperó la epiclorhidrina sin reaccionar de 0,1 to 50 mm de Hg y 60 a 110 °C, y se añadió 1 litro de metil etil cetona al producto de reacción para producir una suspensión, que se lavó a continuación intensamente con 500 ml de agua para eliminar el cloruro de sodio formado como subproducto.

35 Se retiró la metil etil cetona de la solución lavada del producto de reacción evaporando está a presión reducida usando un evaporador rotatorio para proporcionar 119,1 g de un material sólido de color blanco. La resina resultante tenía un equivalente de epoxi de 170.

• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol

[Método para la producción del compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol: basado en la publicación de solicitud de patente japonesa sin examinar (Kokai) n.º SHO 58-140089]

40 En un matraz de tres bocas de 1 litro provisto de termómetro, enfriador y agitador, se alimentaron 114,0 g de 2,2'-isopropilideno difenol, 462,5 g (5,0 moles) de epiclorhidrina, y 3,9 g (0,025 moles) de bromuro de tetrametilamonio y se sometieron a reacción a temperatura de reflujo (117 °C) durante 2 horas.

45 Después, la solución de reacción se enfrió a 60 °C y se conectó el separador de agua, seguido por la adición de 44,0 g (1,1 moles) de hidróxido de sodio y llevando a cabo la reacción de ciclación a presión reducida (150 a 100 mm de Hg). El agua resultante se retiró continuamente del sistema mediante destilación azeotrópica con epiclorhidrina y se terminó la reacción cuando el volumen del agua formada alcanzó 18 ml.

50 Se recuperó la epiclorhidrina sin reaccionar de 0,1 to 50 mm de Hg y 60 a 110 °C, y se añadió 1 litro de metil etil cetona al producto de reacción para producir una suspensión, que se lavó a continuación intensamente con 500 ml de agua para eliminar el cloruro de sodio formado como subproducto.

55 Se retiró la metil etil cetona de la solución lavada del producto de reacción evaporando está a presión reducida usando un evaporador rotatorio para proporcionar 127,5 g de un material sólido de color blanco. La resina resultante tenía un equivalente de epoxi de 170.

• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol

60 [Método para la producción del compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol: basado en la publicación de solicitud de patente japonesa sin examinar (Kokai) n.º SHO 58-140089]

En un matraz de tres bocas de 1 litro provisto de termómetro, enfriador y agitador, se alimentaron 114,0 g (0,5 moles) de 2,2'-tiodifenol, 462,5 g (5,0 moles) de epiclorhidrina, y 3,9 g (0,025 moles) de bromuro de tetrametilamonio y se sometieron a reacción a temperatura de reflujo (117 °C) durante 2 horas.

65 Después, la solución de reacción se enfrió a 60 °C y se conectó el separador de agua, seguido por la adición de 44,0 g (1,1 moles) de hidróxido de sodio y llevando a cabo la reacción de ciclación a presión reducida (150 a 100 mm de Hg).

El agua resultante se retiró continuamente del sistema mediante destilación azeotrópica con epíclorhidrina y se terminó la reacción cuando el volumen del agua formada alcanzó 18 ml.

5 Se recuperó la epíclorhidrina sin reaccionar de 0,1 to 50 mm de Hg y 60 a 110 °C, y se añadió 1 litro de metil etil cetona al producto de reacción para producir una suspensión, que se lavó a continuación intensamente con 500 ml de agua para eliminar el cloruro de sodio formado como subproducto.

10 Se retiró la metil etil cetona de la solución lavada del producto de reacción evaporando está a presión reducida usando un evaporador rotatorio para proporcionar 131,2 g de un material sólido de color blanco. La resina resultante tenía un equivalente de epoxi de 165.

• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol

15 [Método para la producción del compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol: basado en la publicación de solicitud de patente japonesa sin examinar (Kokai) n.º SHO 58-140089]

20 En un matraz de tres bocas de 1 litro provisto de termómetro, enfriador y agitador, se alimentaron 101,0 g (0,5 moles) de 2,2'-xidifenol, 462,5 g (5,0 moles) de epíclorhidrina, y 3,9 g (0,025 moles) de bromuro de tetrametilamonio y se sometieron a reacción a temperatura de reflujo (117 °C) durante 2 horas.

25 Después, la solución de reacción se enfrió a 60 °C y se conectó el separador de agua, seguido por la adición de 44,0 g (1,1 moles) de hidróxido de sodio y llevando a cabo la reacción de ciclación a presión reducida (150 a 100 mm de Hg). El agua resultante se retiró continuamente del sistema mediante destilación azeotrópica con epíclorhidrina y se terminó la reacción cuando el volumen del agua formada alcanzó 18 ml.

Se recuperó la epíclorhidrina sin reaccionar de 0,1 to 50 mm de Hg y 60 a 110 °C, y se añadió 1 litro de metil etil cetona al producto de reacción para producir una suspensión, que se lavó a continuación intensamente con 500 ml de agua para eliminar el cloruro de sodio formado como subproducto.

30 Se retiró la metil etil cetona de la solución lavada del producto de reacción evaporando está a presión reducida usando un evaporador rotatorio para proporcionar 117,8 g de un material sólido de color blanco. La resina resultante tenía un equivalente de epoxi de 157.

35 • compuesto de glicidilo de 2-aminofenol

[Método para la producción del compuesto de glicidilo de 2-aminofenol: basado en la publicación de solicitud de patente japonesa sin examinar (Kokai) n.º SHO 62-74918]

40 En un matraz de cuatro bocas de 2 litros equipado con un dispositivo de agitación, termómetro, enfriador-separador y embudo de adición, 54,6 g (0,5 moles) de 2-aminofenol y 693,8 g (7,5 moles) de epíclorhidrina se alimentaron, se disolvieron, y se mantuvieron calentando a la vez a 40 °C durante 15 horas.

45 Posteriormente, la solución de reacción se calentó a 65 °C, y 130,7 g (1,7 moles) de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48 % se hicieron gotear durante 4 horas a una presión reducida de 150 mm de Hg mientras que el agua en el sistema se retiraba continuamente mediante destilación azeotrópica con epíclorhidrina. Después, se evaporó el exceso de epíclorhidrina a 70 °C y 5 mm de Hg. Tras la evaporación de la epíclorhidrina, el producto de reacción se disolvió en 1 litro de metil etil cetona y a continuación se lavó vigorosamente con 500 ml de agua para eliminar el cloruro de sodio formado como subproducto.

50 Se retiró la metil etil cetona de la solución lavada del producto de reacción evaporando está a presión reducida usando un evaporador rotatorio para proporcionar 97,1 g de un líquido viscoso transparente. La resina resultante tenía un equivalente de epoxi de 100.

<resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D]>

- 55
- SUMI-EPOXY (marca comercial registrada) ELM434 (tetraglicidil diaminodifenil metano, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)
  - Araldite (marca comercial registrada) MY721 (tetraglicidil diaminodifenil metano, fabricado Huntsman Japan KK)
  - jER (marca comercial registrada) 630 (triglicidil-para-aminofenol, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)
  - 60 • Araldite (marca comercial registrada) MY0600 (triglicidil-m-aminofenol, fabricado por Huntsman Japan KK)
  - triglicidil-4-amino-m-cresol

[Procedente de 4-amino-m-cresol como material de partida, se llevó a cabo la síntesis mediante el mismo procedimiento que para N,N-diglicidil-2-(glicidiloxi) anilina.]

65 <resina epoxídica [F] con una estructura principal de bifenol>

- AER4152 (resina epoxídica modificada con uretano, fabricado por Asahi Kasei E-materials Corporation, equivalente de epoxi 340)
  - 5 • jER (marca comercial registrada) 4004P (resina epoxídica de tipo bisfenol F, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente de epoxi 800)
  - jER (marca comercial registrada) 1007 (resina epoxídica de tipo bisfenol A, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente de epoxi 1975)
- 10 < resinas epoxi diferentes de [A], [D], y [F]>
- EPOTOHTO (marca comercial registrada) YD-128 (resina epoxídica de tipo bisfenol A, fabricado por Nippon Steel Chemical Co., Ltd., equivalente de epoxi 189)
  - EPICLON (marca comercial registrada) 830 (resina epoxídica de tipo bisfenol F, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente de epoxi 170)
  - 15 • jER (marca comercial registrada) YX4000 (resina epoxídica de tipo bisfenol, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente de epoxi 186)
  - RE-602S (resina epoxídica de tipo bisfenol F, fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd., equivalente de epoxi 165)
  - EPICLON (marca comercial registrada) EXA1517 (resina epoxídica de tipo bisfenol S, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente de epoxi 165)
  - 20 • SUMI-EPOXY (marca comercial registrada) ESCN-195XF (resina epoxídica de tipo ortocresol, fabricado por Nippon Steel Chemical Co., Ltd., equivalente de epoxi 190)
- <[B] al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A], y polímeros de núcleo-envoltura>
- 25 • SUMIKAXCEL (marca comercial registrada) PES5003P (polietersulfona, Tg 225 °C, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)
- Virantage (marca comercial registrada) VW-30500RP (polisulfona, Tg 190 °C, fabricado por Solvay Speciality Polymers)
- 30 • Vinylec (marca comercial registrada) PVF-K (polivinil formal, Tg 140 °C, fabricado por JNC Corporation)
- Kane Ace (marca comercial registrada) MX 416 (fabricado por Kaneka Corporation) (lote maestro de 75 partes en masa de Araldite MY721 y 25 partes en masa de partículas poliméricas de núcleo-envoltura (diámetro de partícula promedio 100 nm, núcleo: polibutadieno reticulado, envoltura: copolímero de PMMA/glicidilmetacrilato/estireno))
- 35 <Agente de curación de amina [C]>
- Seikacure S (4,4'-diaminodifenil sulfona, fabricado por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.)
  - 3,3'-DAS (3,3'-diaminodifenil sulfona, fabricado por Mitsui Fine Chemical, Inc.) Lonzacure (marca comercial registrada) M-MIPA (3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenil metano, fabricado por Lonza Japan)
  - 40 • DICY7 (diciandiamida, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)
- <Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]>
- anhídrido metil tetrahidroftálico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
  - 45 • PHENOLITE (marca comercial registrada) TD-2131 (resina fenólica de tipo novolac, fabricado por DIC Corporation)
- <Partículas de resina termoplástica [E] insolubles en resina epoxídica [A]>
- 50 • Grilamid (marca comercial registrada) partículas de TR-55 (preparadas a partir de Grilamid (marca comercial registrada) TR55 como material, partículas con un diámetro de partículas promedio de 13 µm)
- (Método de preparación de Grilamid (marca comercial registrada) partículas de TR-55)
- En primer lugar, 33 g de un producto de poliamida transparente (nombre comercial: Grilamid (marca comercial registrada) TR55, fabricado por Emser Werke, Inc.) se añadió a un disolvente mixto compuesto por 100 g de cloroformo y 35 g de metanol para proporcionar una solución uniforme. Después, utilizando una pistola pulverizadora diseñada para pintar, la solución resultante se pulverizó fuertemente contra la superficie líquida de 1.000 g de n-hexano bien agitado con el fin de separarlo del soluto. El sólido precipitado se separó por filtración, se lavó bien con n-hexano, y se secó al vacío a una temperatura de 100 °C durante 24 horas para proporcionar 28 g de un material sólido de color blanco. Se observó el polvo resultante mediante microscopía electrónica de barrido y se encontró que contenía partículas de Grilamid (marca comercial registrada) TR-55 con un diámetro de partículas promedio de 13 µm.
- 60 • Orgasol (marca comercial registrada) 1002D (fabricado por Arkema, diámetro de partículas promedio de 21.0 µm)
- 65 <Otros componentes>

- DCMU99 (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, acelerador del curado, fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.)
- bencildimetil amina (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

#### (1) Preparación de composiciones de resina epoxídica

5 En un amasador, cantidades especificadas de una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula 2, que se denomina resina epoxídica [A] o una resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D], una resina epoxídica [F] con una estructura principal de bisfenol, una resina epoxídica diferente de [A], [D], y [F], y al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A] y los polímeros de núcleo-envoltura, que se denomina componente [B], se alimentaron y se calentaron hasta 160 °C amasando a la vez, y amasando a continuación a 160 °C durante 1 hora para proporcionar un líquido viscoso transparente. Tras enfriar a 80 °C amasando a la vez, cantidades especificadas de un agente de curado de amina [C], un agente de curado diferente del agente de curado de amina [C], partículas de resinas termoplásticas [E] insolubles en la resina [A], y otros componentes diferentes de las resinas epoxi y se amasaron adicionalmente para proporcionar una composición de resina epoxídica.

#### (2) Medición del módulo de flexión de la resina epoxídica curada

20 La composición de la resina epoxídica preparada en la sección 1 anterior se desaireó al vacío y se inyectó en un molde que se configuró para que el grosor fuera de 2 mm por medio de un separador de Teflon (marca registrada) con un espesor de 2 mm. Se llevó a cabo la curación a una temperatura de 180 °C durante 2 horas para proporcionar una resina epoxídica curada con un espesor de 2 mm. A continuación, la placa de resina epoxídica curada resultante se cortó para preparar una probeta con una anchura de 10 mm y una longitud de 60 mm, y se sometió a un ensayo de flexión de tres puntos con una separación de 32 mm, seguido por la medición del módulo de flexión de acuerdo con JIS K7171-1994.

#### (3) Deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada

30 La composición de resina epoxídica preparada en la sección (1) anterior se desaireó al vacío y se inyectó en un molde que se configuró para que el grosor fuera de 6 mm por medio de un separador de Teflon (marca comercial registrada) con un espesor de 6 mm, seguido por una curación a una temperatura de 180 °C durante 2 horas para proporcionar una resina epoxídica curada con un espesor de 6 mm. Esta resina epoxídica curada se cortó para preparar una probeta con un tamaño de 6 x 6 mm. Se preparó una placa de resina epoxídica curada con un espesor de 6 mm usando un modulómetro Instron de tipo universal (fabricado por Instron Corporation). Después, se cortó una probeta cúbica de 6 mm en cada lado de la placa de resina epoxídica curada y se sometió a la medición de la deformación a compresión nominal en la rotura en las mismas condiciones que las especificadas en la norma JIS K7181 excepto para una velocidad de ensayo de  $1\pm 0,2$  mm/min.

#### (Ejemplo 1)

40 En un amasador, se amasaron 45 partes en masa de 2,2'-diglicidiloxi bifenilo (como resina epoxídica [A] representada por la Fórmula (1)) y 55 partes en masa de JER (marca comercial registrada) 630 (como resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D]), y a continuación 17 partes en masa de SUMIKAXCEL (marca comercial registrada) PES5003P (como componente [B], que es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A], y los polímeros de núcleo-envoltura) se disolvió y amasó a 160 °C, seguido por enfriar la composición de resina epoxídica a 80 °C y amasar con 51 partes en masa de 3,3'-DAS (como agente de curado de amina [C] para proporcionar una composición de resina epoxídica. La Tabla 1 relaciona los componentes y proporciones (las figuras en la Tabla 1 son en partes en masa). La composición de resina epoxídica resultante se sometió a la medición del módulo de flexión de la resina epoxídica curada descrita en el párrafo (2) anterior y la medición de la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada descrita en el párrafo (3). En la Tabla 1 se proporcionan los resultados.

#### (Ejemplos 2 a 9 y 12 a 29, y Ejemplos comparativos 1 a 19)

55 Salvo que una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denomina resina epoxídica [A], una resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D], una resina epoxídica [F], una resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F], al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A], y polímeros de núcleo-envoltura, que se denomina como componente [B], un agente de curado de amina [C] y otros componentes se alimentaron en las cantidades especificadas en la Tabla 1, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para proporcionar una composición de resina epoxídica. La composición de resina epoxídica resultante se sometió a la medición del módulo de flexión de la resina epoxídica curada descrita en el párrafo (2) anterior y la medición de la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada descrita en el párrafo (3). Los resultados obtenidos en los Ejemplos 2 a 9, en los Ejemplos 12-29 y los Ejemplos comparativos 1 a 19 se muestran en la Tabla 1.

#### (Ejemplo 10)

En un amasador, se amasaron 30 partes en masa de 2,2'-metileno-bis(1-glicidiloxi benceno) (como una resina epoxídica [A] representada por la Fórmula (1)) 60 partes en masa de jER (marca comercial registrada) 630 (como resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D]), y 10 partes en masa de EPICLON (marca comercial registrada) 830 (como resina epoxídica diferente de [A], [D], y [F]), y a continuación se disolvieron 17 partes en masa de SUMIKAXCEL (marca comercial registrada) PES5003P (como componente [B] que es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A], y los polímeros de núcleo-envoltura) y se amasaron a 160 °C, seguido por enfriar la composición de resina epoxídica a 80 °C y amasar con 47 partes en masa de 3,3'-DAS (como agente de curado de amina [C] y 26 partes en masa de partículas TR-55 de Grilamid (marca comercial registrada) para proporcionar una composición de resina epoxídica. (como partículas de resina termoplástica [E] para proporcionar una composición de resina epoxídica). La Tabla 1 relaciona los componentes y las proporciones. La composición de resina epoxídica resultante se sometió a la medición del módulo de flexión de la resina epoxídica curada descrita en el párrafo (2) anterior y la medición de la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada descrita en el párrafo (3). En la Tabla 1 se proporcionan los resultados.

**(Ejemplo 11)**

Salvo que una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1), que se denomina resina epoxídica [A], una resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D], una resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F], al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A], y polímeros de núcleo-envoltura, que se denomina como componente [B], un agente de curado de amina [C] y partículas de resina termoplástica [E] se alimentaron en las cantidades especificadas en la Tabla 1, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 10 para proporcionar una composición de resina epoxídica. La composición de resina epoxídica resultante se sometió a la medición del módulo de flexión de la resina epoxídica curada descrita en el párrafo (2) anterior y la medición de la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada descrita en el párrafo (3). En la Tabla 1 se proporcionan los resultados.

[Tabla 1-1]

[Tabla 1-1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Resina epoxídica					
(([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol	45				
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano		45			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metileno-bis(4-metilfenol)			45		
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol				45	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol					45
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol					
(([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))					
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol					
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)					
• SUMI-EPOXY® ELM434					
• Araldite® MY721					
• jER® 630	55	55	55	55	55

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
• Araldite® MY0600					
• triglicidil-4-amino-m-cresol					
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)					
• AER4152					
• jER® 4004P					
• jER® 1007					
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])					
• EPOTOHTO® YD-128					
• EPICLON® 830					
• jER® YX4000					
• RE-602S					
• EPICLON® EXA1517					
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF					
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura					
• SUMIKAXCEL® PES5003P	17	17	17	17	17
• Virantage® VW-30500RP					
• Vinylec® K					
• Kane Ace MX416					
[C] agente de curado de amina					
• Seikacure S					
• 3,3'-DAS	51	51	51	51	52
• Lonzacure M-MIPA					
• DICY7					
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]					
• anhídrido metiltetrahidroftálico					
• PHENOLITE® TD-2131					
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]					
• Partículas de Grilamid® TR-55					
• Orgasol® 1002D					
Otros componentes					
• DCMU99					
• bencil dimetilamina					
Características de la resina epoxídica curada					
• módulo de flexión (GPa)	4,4	4,2	4,1	4,3	4,0
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	56	54	53	53	50

[Tabla 1-2]

[Tabla 1-2]

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Resina epoxídica					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))					

ES 2 773 002 T3

(continuación)

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol		60			30
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano			70		
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)				15	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol	45				
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))					
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol					
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)					
• SUMI-EPOXY® ELM434			20		
• Araldite® MY721					
• jER® 630	55	30			60
• Araldite® MY0600				75	
• triglicidil-4-amino-m-cresol					
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)					
• AER4152					
• jER® 4004P					
• jER® 1007					
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])					
• EPOTOHTO® YD-128					
• EPICLON® 830			10	10	10
• jER® YX4000		10			
• RE-602S					
• EPICLON® EXA1517					
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF					
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura					
• SUMIKAXCEL® PES5003P	17		17	18	17
• Virantage® VW-30500RP		32			
• Vinylec® K					
• Kane Ace MX416					
[C] agente de curado de amina					
• Seikacure S					
• 3,3'-DAS	53	43	40	49	47
• Lonzacure M-MIPA					
• DICY7					
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]					
• anhídrido metiltetrahidroftálico					
• PHENOLITE® TD-2131					
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]					
• Partículas de Grilamid® TR-55					26
• Orgasol® 1002D					
Otros componentes					
• DCMU99					
• bencil dimetilamina					
Características de la resina epoxídica curada					



ES 2 773 002 T3

(continuación)

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
• módulo de flexión (GPa)	4,1	4,3	4,4	4,0	4,0
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	51	51	52	50	57

[Tabla 1-3]

[Tabla 1-3]

	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Resina epoxídica					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxicidifenil metano	40				
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))					
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol		10	20	5	30
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)					
• SUMI-EPOXY® ELM434					50
• Araldite® MY721					
• jER® 630	30				
• Araldite® MY0600		40	50		
• triglicidil-4-amino-m-cresol				70	
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)					
• AER4152					
• jER® 4004P					
• jER® 1007					
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])					
• EPOTOHTO® YD-128	30		30	25	
• EPICLON® 830		50			20
• jER® YX4000					
• RE-602S					
• EPICLON® EXA1517					
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF					
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura					
• SUMIKAXCEL® PES5003P	10	12	20	20	8
• Virantage® VW-30500RP					
• Vinylec® K					
• Kane Ace MX416					
[C] agente de curado de amina					
• Seikacure S	48				
• 3,3'-DAS		44	47	62	52

(continuación)

	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
• Lonzacure M-MIPA					
• DICY7					
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]					
• anhídrido metiltetrahidroftálico					
• PHENOLITE® TD-2131					
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]					
• Partículas de Grilamid® TR-55					
• Orgasol® 1002D	29				
Otros componentes					
• DCMU99					
• bencil dimetilamina					
Características de la resina epoxídica curada					
• módulo de flexión (GPa)	4,1	4,1	4,2	3,9	4,3
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	55	52	53	51	50

[Tabla 1-4]

[Tabla 1-4]

	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Resina epoxídica					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol	50	50	50	50	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihydroxidifenil metano					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol					50
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol					
([A] una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))					
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol					
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)					
• SUMI-EPOXY® ELM434					
• Araldite® MY721	50	35	50	35	50
• JER® 630					
• Araldite® MY0600					
• triglicidil-4-amino-m-cresol					
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)					
• AER4152					
• JER® 4004P					
• JER® 1007					
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])					
• EPOTOHTO® YD-128					
• EPICLON® 830					

ES 2 773 002 T3

(continuación)

	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
• JER® YX4000					
• RE-602S					
• EPICLON® EXA1517					
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF					
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura					
• SUMIKAXCEL® PES5003P	17		19		17
• Virantage® VW-30500RP					
• Vinylec® K					
• Kane Ace MX416		20		20	
[C] agente de curado de amina					
• Seikacure S	47	47			47
• 3,3'-DAS					
• Lonzacure M-MIPA			69	69	
• DICY7					
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]					
• anhídrido metiltetrahidroftálico					
• PHENOLITE® TD-2131					
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]					
• Partículas de Grilamid® TR-55					
• Orgasol® 1002D					
Otros componentes					
• DCMU99					
• bencil dimetilamina					
Características de la resina epoxídica curada					
• módulo de flexión (GPa)	4,2	4,0	4,1	4,0	4,1
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	53	52	55	53	50

[Tabla 1-5]

[Tabla 1-5]

	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23
Resina epoxídica			
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol	50		
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol			
([A] una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))			
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol		25	25
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)			
• SUMI-EPOXY® ELM434			

(continuación)

	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23
• Araldite® MY721	35	35	20
• jER® 630			
• Araldite® MY0600			
• triglicidil-4-amino-m-cresol			
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)			
• AER4152			
• jER® 4004P			
• jER® 1007			
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])			
• EPOTOHTO® YD-128			
• EPICLON® 830		40	40
• jER® YX4000			
• RE-602S			
• EPICLON® EXA1517			
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF			
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura			
• SUMIKAXCEL® PES5003P		17	
• Virantage® VW-30500RP			
• Vinylec® K			
• Kane Ace MX416	20		20
[C] agente de curado de amina			
• Seikacure S	47	47	47
• 3,3'-DAS			
• Lonzacure M-MIPA			
• DICY7			
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]			
• anhídrido metiltetrahidroftálico			
• PHENOLITE® TD-2131			
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]			
• Partículas de Grilamid® TR-55			
• Orgasol® 1002D			
Otros componentes			
• DCMU99			
• bencil dimetilamina			
Características de la resina epoxídica curada			
• módulo de flexión (GPa)	4,0	4,1	4,0
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	49	53	51

[Tabla 1-6]

[Tabla 1-6]

	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28
Resina epoxídica					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))					

ES 2 773 002 T3

(continuación)

	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol	50	20			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano			40	70	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol					
([A] una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))					
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol					20
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)					
• SUMI-EPOXY® ELM434					
• Araldite® MY721					
• jER® 630					
• Araldite® MY0600					
• triglicidil-4-amino-m-cresol					
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)					
• AER4152					30
• jER® 4004P	20	20	30		30
• jER® 1007				30	
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])					
• EPOTOHTO® YD-128					
• EPICLON® 830	30	60	30		20
• jER® YX4000					
• RE-602S					
• EPICLON® EXA1517					
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF					
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura					
• SUMIKAXCEL® PES5003P					
• Virantage® VW-30500RP					
• Vinylec® K	7	7	7	7	5
• Kane Ace MX416					
[C] agente de curado de amina					
• Seikacure S					
• 3,3'-DAS					
• Lonzacure M-MIPA					
• DICY7	5,3	5,9	5,4	6	5
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]					
• anhídrido metiltetrahidroftálico					
• PHENOLITE® TD-2131					
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]					
• Partículas de Grilamid® TR-55					
• Orgasol® 1002D					
Otros componentes					
• DCMU99	3	3	3	3	3

(continuación)

	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28
• bencil dimetilamina					
Características de la resina epoxídica curada					
• módulo de flexión (GPa)	4,3	3,9	4,1	4,2	4,2
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	58	59	57	58	57

[Tabla 1-7]

[Tabla 1-7]

	Ejemplo 29
Resina epoxídica	
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol	50
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol	
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))	
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol	
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)	
• SUMI-EPOXY® ELM434	
• Araldite® MY721	50
• jER® 630	
• Araldite® MY0600	
• triglicidil-4-amino-m-cresol	
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)	
• AER4152	
• jER® 4004P	
• jER® 1007	
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])	
• EPOTOHTO® YD-128	
• EPICLON® 830	
• jER® YX4000	
• RE-602S	
• EPICLON® EXA1517	
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF	
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura	
• SUMIKAXCEL® PES5003P	
• Virantage® VW-30500RP	
• Vinylec® K	7
• Kane Ace MX416	
[C] agente de curado de amina	
• Seikacure S	
• 3,3'-DAS	

(continuación)

	Ejemplo 29
• Lonzacure M-MIPA	
• DICY7	9
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]	
• anhídrido metiltetrahidroftálico	
• PHENOLITE® TD-2131	
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]	
• Partículas de Grilamid® TR-55	
• Orgasol® 1002D	
Otros componentes	
• DCMU99	3
• bencil dimetilamina	
Características de la resina epoxídica curada	
• módulo de flexión (GPa)	4,2
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	50

[Tabla 1-8]

[Tabla 1-8]

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Resina epoxídica					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))					
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol					
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)					
• SUMI-EPOXY® ELM434					
• Araldite® MY721					
• jER® 630	55	55		20	
• Araldite® MY0600			50	40	
• triglicidil-4-amino-m-cresol					100
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)					
• AER4152					

(continuación)

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
• jER® 4004P					
• jER® 1007					
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])					
• EPOTOHTO® YD-128				40	
• EPICLON® 830			50		
• jER® YX4000	45				
• RE-602S		45			
• EPICLON® EXA1517					
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF					
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura					
• SUMIKAXCEL® PES5003P	17	17		24	
• Virantage® VW-30500RP			60		40
• Vinylec® K					
• Kane Ace MX416					
[C] agente de curado de amina					
• Seikacure S					50
• 3,3'-DAS	50	52	47	47	
• Lonzacure M-MIPA					
• DICY7					
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]					
• anhídrido metiltetrahidroftálico					
• PHENOLITE® TD-2131					
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]					
• Partículas de Grilamid® TR-55					
• Orgasol® 1002D					
Otros componentes					
• DCMU99					
• bencil dimetilamina					
Características de la resina epoxídica curada					
• módulo de flexión (GPa)	3,6	3,4	3,8	3,6	3,4
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	42	43	45	43	41

[Tabla 1-9]

[Tabla 1-9]

	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
Resina epoxídica					



(continuación)

	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol			4	50	
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)		15			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))					
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol					
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)					
• SUMI-EPOXY® ELM434					
• Araldite® MY721					
• JER® 630					
• Araldite® MY0600		75			
• triglicidil-4-amino-m-cresol	100				
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)					
• AER4152					
• JER® 4004P					
• JER® 1007					
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])					
• EPOTOHTO® YD-128					30
• EPICLON® 830		10			
• JER® YX4000			96		
• RE-602S					
• EPICLON® EXA1517					70
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF				50	
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura					
• SUMIKAXCEL® PES5003P	30				
• Virantage® VW-30500RP					
• Vinylec® K					

(continuación)

	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
• Kane Ace MX416					
[C] agente de curado de amina					
• Seikacure S	50				
• 3,3'-DAS		49			
• Lonzacure M-MIPA					
• DICY7					
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]					
• anhídrido metiltetrahidroftálico					85
• PHENOLITE® TD-2131			46	48	
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]					
• Partículas de Grilamid® TR-55					
• Orgasol® 1002D					
Otros componentes					
• DCMU99					
• bencil dimetilamina					0,8
Características de la resina epoxídica curada					
• módulo de flexión (GPa)	3,5	4,0	3,5	4,1	3,1
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	38	40	34	41	37

[Tabla 1-10]

[Tabla 1-10]

	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15
Resina epoxídica					
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol	50	50			
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol			50		
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol					
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol					

(continuación)

	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))					
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol				25	
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)					
• SUMI-EPOXY® ELM434					
• Araldite® MY721	50	50	50	35	35
• jER® 630					25
• Araldite® MY0600					
• triglicidil-4-amino-m-cresol					
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)					
• AER4152					
• jER® 4004P					
• jER® 1007					
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])					
• EPOTOHTO® YD-128					
• EPICLON® 830				40	40
• jER® YX4000					
• RE-602S					
• EPICLON® EXA1517					
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF					
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura					
• SUMIKAXCEL® PES5003P					17
• Virantage® VW-30500RP					
• Vinylec® K					
• Kane Ace MX416					
[C] agente de curado de amina					
• Seikacure S	47		47	47	47
• 3,3'-DAS					
• Lonzacure M-MIPA		69			
• DICY7					
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]					
• anhídrido metiltetrahidroftálico					
• PHENOLITE® TD-2131					
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]					
• Partículas de Grilamid® TR-55					
• Orgasol® 1002D					

(continuación)

	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15
Otros componentes					
• DCMU99					
• bencil dimetilamina					
Características de la resina epoxídica curada					
• módulo de flexión (GPa)	4,2	4,1	4,2	4,1	3,8
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	43	44	45	40	50

[Tabla 1-11]

[Tabla 1-11]

	Ejemplo comparativo 16	Ejemplo comparativo 17	Ejemplo comparativo 18	Ejemplo comparativo 19
Resina epoxídica				
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1))				
• compuesto de glicidilo de 2,2'-bifenol				50
• compuesto de glicidilo de 2,2'-dihidroxidifenil metano				
• compuesto de glicidilo de 2,2'-metilen-bis(4-metilfenol)				
• compuesto de glicidilo de 2,2'-isopropilideno difenol				
• compuesto de glicidilo de 2,2'-tiodifenol				
• compuesto de glicidilo de 2,2'-oxidifenol				
([A] resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2))				
• compuesto de glicidilo de 2-aminofenol				
[D] resina epoxídica de tipo amina polifuncional)				
• SUMI-EPOXY® ELM434				
• Araldite® MY721				50
• jER® 630			20	
• Araldite® MY0600				
• triglicidil-4-amino-m-cresol				
([F] resina epoxídica que tiene una cadena principal de bisfenol)				
• AER4152			30	
• jER® 4004P	20	30		
• jER® 1007			30	
(Resina epoxídica diferente a la resina [A], [D] y [F])				
• EPOTOHTO® YD-128				
• EPICLON® 830	30	30	20	
• jER® YX4000	50			
• RE-602S		40		
• EPICLON® EXA1517				

(continuación)

	Ejemplo comparativo 16	Ejemplo comparativo 17	Ejemplo comparativo 18	Ejemplo comparativo 19
• SUMI-EPOXY® ESCN-195XF				
[B] al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [], y polímeros de núcleo-envoltura				
• SUMIKAXCEL® PES5003P				
• Virantage® VW-30500RP				
• Vinylec® K	7	7	5	
• Kane Ace MX416				
[C] agente de curado de amina				
• Seikacure S				
• 3,3'-DAS				
• Lonzacure M-MIPA				
• DICY7	5,1	5,5	5,1	9
Agente de curado diferente al agente de curado de amina [C]				
• anhídrido metiltetrahidroftálico				
• PHENOLITE® TD-2131				
[E] partículas de resina termoplástica insolubles en la resina epoxídica [A]				
• Partículas de Grilamid® TR-55				
• Orgasol® 1002D				
Otros componentes				
• DCMU99	3	3	3	3
• bencil dimetilamina				
Características de la resina epoxídica curada				
• módulo de flexión (GPa)	3,1	2,9	3,2	4,2
• deformación a compresión nominal en la rotura (%)	53	51	53	41

Una comparación entre los Ejemplos 1 a 29 y los Ejemplos comparativos 1 a 19 muestra que la resina epoxídica curada de acuerdo con la presente invención tiene un elevado módulo de elasticidad y una elevada deformación a compresión nominal en la rotura.

5 Una comparación entre los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 muestra que incluso cuando están contenidos el componente [B] que es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en una resina termoplástica que es compatible con la resina epoxídica [A], y los polímeros de núcleo-envoltura, y un agente de curado de amina [C], el módulo de elasticidad y la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina curada resultante disminuye si una resina epoxídica como la representados por la Fórmula (1), que se denomina como resina epoxídica [A], no está contenida.

15 Una comparación entre los Ejemplos 12 y 15 y los Ejemplos comparativos 3 a 6 muestra que incluso cuando están contenidos el componente [B] que es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en una resina termoplástica que es compatible con la resina epoxídica [A], y los polímeros de núcleo-envoltura, y un agente de curado de amina [C], el módulo de elasticidad de la resina curada resultante disminuye si una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denomina como resina epoxídica [A], no está contenida.

20 Una comparación entre el Ejemplo 9 y el Ejemplo comparativo 7, entre los Ejemplos 16 y 17 y el Ejemplo comparativo 11, entre los Ejemplos 18 y 19 y el Ejemplo comparativo 12, entre los Ejemplos 20 y 21 y Ejemplo comparativo 13, y entre el Ejemplo 29 y el Ejemplo comparativo 19 muestra que incluso cuando están contenidos una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1), que se denomina como resina epoxídica [A] y un agente de curado de amina [C], la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada resultante disminuye si el componente [B], que es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A] y los polímeros de núcleo-envoltura, no está contenida.

5 Una comparación entre los Ejemplos 22 y 23 y el Ejemplo comparativo 14 muestra que incluso cuando están contenidos una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denomina como resina epoxídica [A] y un agente de curado de amina [C], la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada resultante disminuye si el componente [B], que es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A] y los polímeros de núcleo-envoltura, no está contenida.

10 Una comparación entre el Ejemplo 1 con los Ejemplos comparativos 8 y 9 muestra que incluso cuando está contenida una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) que se denomina como resina epoxídica [A], el módulo de elasticidad y la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada resultante disminuye si el componente [B], que es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A] y los polímeros de núcleo-envoltura y un agente de curado de resina [C] no están contenidos.

15 Una comparación entre los Ejemplos 1 a 29 y el Ejemplo comparativo 10 muestra que el módulo de elasticidad y la deformación a compresión nominal en la rotura de la resina epoxídica curada resultante son insuficientemente bajas si una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2) que se denominan como resina epoxídica [A], componente [B], que es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas que es compatible con la resina epoxídica [A] y los polímeros de núcleo-envoltura y un agente de curado de resina [C] no están contenidos.

20 Una comparación entre los Ejemplos 24 y 25 y los Ejemplos comparativos 16 a 18 muestra que incluso cuando están contenidos el componente [B] que es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en una resina termoplástica que es compatible con la resina epoxídica [A], y los polímeros de núcleo-envoltura, y un agente de curado de amina [C], el módulo de elasticidad de la resina epoxídica curada resultante disminuye si una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (1) o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denominan como resina epoxídica [A], no está contenida.

25 Una comparación entre el Ejemplo 22 y el Ejemplo comparativos 15 muestra que incluso cuando están contenidos el componente [B] que es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en una resina termoplástica que es compatible con la resina epoxídica [A], y los polímeros de núcleo-envoltura, y un agente de curado de amina [C], el módulo de elasticidad y la deformación a compresión nominal en la rotura disminuye si una resina epoxídica como la representada por la Fórmula (2), que se denominan como resina epoxídica [A], no está contenida.

30 **Aplicabilidad industrial**

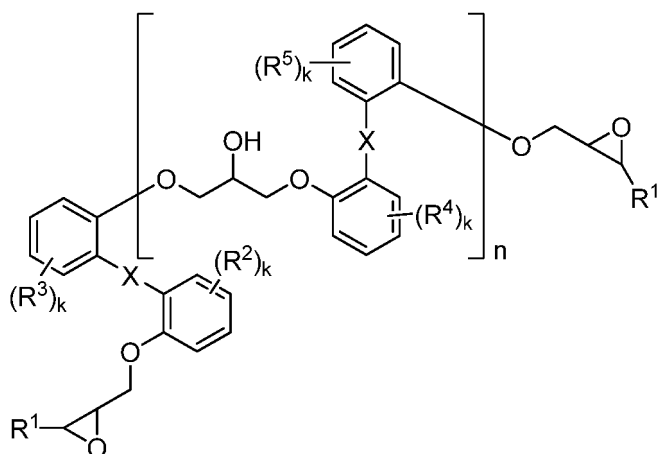
35 La presente invención puede proporcionar una composición de resina epoxídica que tiene tanto un módulo de elasticidad elevado como una deformación a compresión nominal en la rotura elevada. Además, el material preimpregnado reforzado con fibra producido a partir de dicha composición de resina epoxídica puede servir eficazmente para producir materiales estructurales. Las aplicaciones preferidas en la industria aeroespacial incluyen, por ejemplo, elementos estructurales primarios de la aeronave tales como las alas principales, la unidad de la cola, y vigas del piso; elementos de las estructuras secundarias tales como los dispositivos hipersustentadores, alerones, cubiertas, carenado y otros materiales interiores; y elementos de las estructuras de satélites artificiales tales como la caja del motor del cohete. Sus aplicaciones preferidas para los usos industriales generales incluyen los elementos estructurales de vehículos tales como automóviles, barcos y vehículos ferroviarios; e ingeniería civil y materiales de construcción tales como ejes motores, muelles, palas de molinos de viento, turbinas de diversos tipos, recipientes a presión, volantes, rodillos para la fabricación de papel, materiales para techos, cables, barras de refuerzo, y materiales de refuerzo para reparaciones. Las aplicaciones preferidas en la industria de los artículos deportivos incluyen palos de golf, cañas de pescar, raquetas de tenis, bádminton, squash, etc., palos de hockey, y bastones de esquí.

REIVINDICACIONES

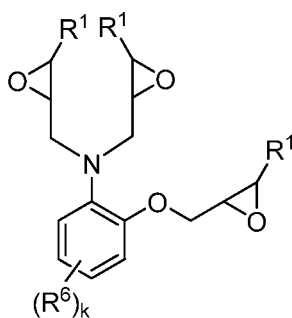
1. Una composición de resina epoxídica, que comprende al menos los componentes [A], [B] y [C], tal y como se relaciona a continuación:

[A] una resina epoxídica como la representada por la Fórmula 1 o una resina epoxídica como la representada por la Fórmula 2,

[A] representa de 15 a 70 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica, que representa 100 partes en masa, cuando [A] es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula 1:



(1)



(2),

en las que cada R<sup>1</sup> de la Fórmula 1 y de la Fórmula 2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, no siendo la pluralidad de R<sup>1</sup> necesariamente idéntica entre sí; R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son cada uno un grupo sustituyente seleccionado entre el grupo, que consiste en un grupo alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, que contiene de 6 a 15 átomos de carbono, un grupo arilo, que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno; cada k, que denota el número de sustituyentes, es un número entero de 0 a 4, no siendo la k necesariamente idéntica entre sí; n, que denota el número de unidades de repetición, es un número entero de 0 o más; X, que denota un grupo de unión, es uno seleccionado entre el grupo que consiste en -C(Y)(Z)- (en donde Y y Z son cada uno un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, que contiene de 6 a 15 átomos de carbono, un grupo arilo, que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, siendo Y y Z idénticos o diferentes entre sí), -C(=O)NH-, -C(=O)O-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -O-, -S-, y- (sin átomos);

[B] al menos un componente seleccionado entre el grupo, que consiste en resinas termoplásticas, que es compatible con la resina epoxídica [A] y con los polímeros de núcleo-envoltura; y [C] agente de curado de amina.

2. Una composición de resina epoxídica tal y como se define en la reivindicación 1, en la que el componente [A] es una resina epoxídica como la representada por la Fórmula 1 y la resina epoxídica representada por la Fórmula 2 representa 5 partes en masa o más y menos de 30 partes en masa con respecto a la cantidad total de la resina epoxídica que representa 100 partes en masa.

3. Una composición de resina epoxídica tal y como se define en las reivindicaciones 1 o 2, en la que el agente de curado de amina [C] es diaminodifenilsulfona, o un derivado o un isómero de la misma.
- 5 4. Una composición de resina epoxídica tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que una resina epoxídica de tipo amina polifuncional [D], diferente a la resina epoxídica [A] como es representada por la Fórmula 2, representa de 20 a 70 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica, que representa 100 partes en masa.
- 10 5. Una composición de resina epoxídica tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la resina termoplástica [B], que es compatible con la resina epoxídica [A], tiene una temperatura de transición vítrea de 150 °C o más.
- 15 6. Una composición de resina epoxídica tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende, además de partículas de resina termoplástica [E], que son insolubles en la resina epoxídica [A], y al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en poliamida, poliimida, poliamida-imida, policarbonato, y sulfuro de polifenileno.
- 20 7. Una composición de resina epoxídica tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el agente de curado de amina [C] es diciandiamida o un derivado de la misma.
8. Una composición de resina epoxídica tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7, que comprende además una resina epoxídica [F], que tiene una cadena principal de bisfenol, y que tiene un equivalente de epoxi comprendido en el intervalo de 300 a 5.000.
- 25 9. Una composición de resina epoxídica tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 7 y 8, en la que la resina termoplástica [B], que es compatible con la resina epoxídica [A], tiene una cadena principal que contiene un grupo funcional que tiene un hidrógeno activo.
- 30 10. Material de resina epoxídica curado producido mediante el curado de una composición de resina epoxídica tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Material preimpregnado producido mediante la impregnación de fibra de refuerzo con una composición de resina epoxídica tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 35 12. Material compuesto reforzado con fibra que comprende un material de resina epoxídica curado tal y como se define en la reivindicación 10 y fibra de refuerzo.
13. Material compuesto reforzado con fibra, producido mediante el curado del material preimpregnado que se define en la reivindicación 11.