

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 799**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00	(2006.01) C08L 101/00	(2006.01)
B29C 43/02	(2006.01) B29K 63/00	(2006.01)
B29C 43/12	(2006.01) B29L 9/00	(2006.01)
B32B 3/12	(2006.01) B29K 663/00	(2006.01)
B32B 37/10	(2006.01) B29K 105/08	(2006.01)
C08G 59/40	(2006.01) B29C 70/34	(2006.01)
C08J 5/24	(2006.01) B32B 5/24	(2006.01)
C08K 5/21	(2006.01) B29K 307/04	(2006.01)
C08K 5/315	(2006.01)	
C08L 33/10	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2016 PCT/JP2016/060503**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16159147**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2016 E 16773028 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3279263**

54 Título: **Composición de resina epoxídica, material preimpregnado, material compuesto reforzado con fibra de carbono y métodos de fabricación para los mismos**

30 Prioridad:

31.03.2015 JP 2015074594

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KANEKO, TORU y
OKANO, YUKO**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 776 799 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, material preimpregnado, material compuesto reforzado con fibra de carbono y métodos de fabricación para los mismos

Campo Técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica, un material preimpregnado obtenido mediante impregnación de un material a base de fibra de refuerzo con esta composición de resina epoxídica, y un método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra utilizando este material preimpregnado. Particularmente, la presente invención se refiere a un material preimpregnado adecuado para la fabricación de un producto moldeado que requiere alta resistencia al calor y resistencia al impacto, y un método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra utilizando este material preimpregnado. Cuando este material preimpregnado está compuesto por un núcleo de panal o un núcleo de espuma, la composición de resina en sí misma que constituye el material preimpregnado es un material preimpregnado que también puede funcionar como un adhesivo al núcleo de panal y al núcleo de espuma.

Técnica anterior

Dado que un material compuesto reforzado con fibra (denominado a continuación en el presente documento como "FRP") es ligero y tiene alta resistencia y alta rigidez, se ha utilizado en un amplio rango de campos que incluyen aplicaciones deportivas y de ocio como cañas de pescar y palos de golf y aplicaciones industriales, tales como automóviles y aeronaves. Para la fabricación de FRP, se utiliza adecuadamente un método de utilización de un material intermedio (material preimpregnado) impregnado con una resina en una capa de material de refuerzo de fibra hecha de fibras largas de fibras de refuerzo o similares. Un artículo moldeado hecho de FRP puede obtenerse cortando el material preimpregnado en una forma deseada y luego conformando, y curando este material preimpregnado cortado bajo calor y presión.

En el campo de las aeronaves, se requieren características mecánicas altas como resistencia al calor y resistencia al impacto. Generalmente, un material preimpregnado que utiliza una resina epoxídica puede proporcionar un producto moldeado que tiene altas características mecánicas, pero requiere un largo tiempo de moldeo. Por tanto, se desea un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tenga altas características mecánicas tales como resistencia al calor y resistencia al impacto y sea capaz de moldearse en un tiempo corto.

En el moldeo a presión capaz de moldeo en un tiempo corto, se utilizan normalmente condiciones de alta temperatura y alta presión de 100 a 150°C y de 1 a 15 MPa (documento de patente 1). Esta condición de alta temperatura y alta presión puede acortar el tiempo de curado de una resina que constituye un material preimpregnado. Además, el gas contenido en el material preimpregnado puede descargarse haciendo que la resina que constituye el material preimpregnado en un molde fluya adecuadamente. Sin embargo, cuando se realiza moldeo a presión en condiciones de alta temperatura y alta presión, la temperatura de la resina que constituye el material preimpregnado aumenta y la viscosidad de la resina disminuye notablemente. Como resultado, dependiendo de la estructura del molde, se produce severamente el flujo de salida de la resina de una parte de borde cortado (a continuación, en el presente documento, el fenómeno de que la resina fluya fuera del material preimpregnado mediante calentamiento y presurización en el proceso de moldeo también se conoce como "flujo de resina"). Por tanto, el FRP obtenido tiene una parte no impregnada con la composición de resina (marchitamiento de resina) y mala apariencia tal como serpenteo de fibras, y un mal rendimiento debido a los mismos.

En el documento de patente 2, se describe un método para suprimir flujo de resina utilizando una resina epoxídica de alta viscosidad o añadiendo una resina termoplástica a una resina epoxídica. Sin embargo, cuando se utiliza una resina epoxídica de alta viscosidad, la viscosidad de resina a temperatura ambiente (25°C) también aumenta. Por tanto, las propiedades de manipulación de un material preimpregnado son notablemente bajas, como la dificultad de un trabajo de laminación.

En los documentos de patente 3 a 5, se describen materiales preimpregnados para moldeo a presión de ciclo rápido en el que se mejoran las propiedades de manipulación de un material preimpregnado a temperatura ambiente y se suprime el flujo de resina sin bajar la Tg y una velocidad de curado. En las resinas utilizadas en los materiales preimpregnados descritos en los documentos de patente 3 a 5, la viscosidad de resina se incrementa disolviendo una resina termoplástica en una resina epoxídica líquida. Sin embargo, dado que la viscosidad de resina en el momento de preparar el material preimpregnado también aumenta, hay un caso en el que las propiedades de impregnación de la resina en una capa de material a base de fibra de refuerzo se reducen y, por tanto, pueden formarse huecos en el FRP después del moldeo.

Además, en el campo de las aeronaves, son necesarias características mecánicas tales como alta resistencia al calor y resistencia al impacto y, por tanto, se han propuesto varios métodos con el fin de mejorar la resistencia al impacto y la tenacidad interlaminar. En particular, se han propuesto muchas técnicas en las que se interpone un material diferente de una resina de matriz entre capas para absorber energía de fractura (documento de patente 6). Sin embargo, el tiempo de curado de una resina generalmente tarda 120 minutos o más, y es difícil realizar moldeo de corta duración.

5 En composiciones de resina convencionales, no se han encontrado una composición de resina en la que pueda controlarse la viscosidad de una resina epoxídica en una zona de temperatura de moldeo óptima para moldeo en un tiempo corto y que puede obtener un producto moldeado que tiene altas características mecánicas tales como resistencia al calor y resistencia al impacto, y un material preimpregnado que utiliza la composición de resina. Por tanto, se requiere desarrollar un material preimpregnado que utiliza una resina epoxídica, que puede aplicarse al moldeo de corta duración y puede obtener un producto moldeado que tiene altas características mecánicas como resistencia al calor y resistencia al impacto.

10 En los documentos WO 2010/035859 A1, WO 2015/012348 A1, WO 2014/142024 A1 y WO 2008/001705 A1 se describen composiciones de resina epoxídica que contienen una resina epoxídica, un agente de curado y un copolímero de bloque, en las que el copolímero de bloque se disuelve en la composición de resina epoxídica. El documento JP 2007 191633 A da a conocer una composición de resina para una hoja de material preimpregnado que contiene una resina termoestable, una resina termoplástica, un agente de curado, una carga de ajuste de viscosidad y una carga de endurecimiento, en la que los minerales se dan a conocer como carga de ajuste de viscosidad.

15 El documento JP H11 199755 A da a conocer una composición de material de moldeo que comprende una resina epoxídica que es líquida a temperatura ambiente, un agente de curado, un espesante que contiene polvo de resina termoplástica como ingrediente activo, en la que la carga inorgánica, y el material que tiene propiedad de autocalentamiento por medios físicos.

Lista de documentos citados

Bibliografía de patente

25 Documento de patente 1: WO 2004/48435 A

Documento de patente 2: JP 2005-213352 A

30 Documento de patente 3: JP 2009-292976 A

Documento de patente 4: JP 2009-292977 A

35 Documento de patente 5: JP 2010-248379 A

Documento de patente 6: JP 2011-190430 A

Sumario de la invención

40 Problema técnico

45 En el momento del moldeo de FRP, se presuriza una composición de resina en un estado donde se reduce la viscosidad mediante calentamiento y, por lo tanto, la composición de resina fluye violentamente en el interior y sobre la superficie de un material preimpregnado. Por tanto, se forma una parte no impregnada con la composición de resina (marchitamiento de resina) de la composición de resina en el interior o sobre la superficie del FRP obtenida por el flujo de salida de la composición de resina desde el interior del material preimpregnado. Además, debido al flujo de la composición de resina, se altera la disposición de un material a base de fibra de refuerzo. Como resultado, se deterioran la apariencia y las propiedades físicas del FRP obtenido. Además, en el caso de utilizar una composición de resina convencional capaz de obtener un artículo moldeado que tiene altas características mecánicas tales como resistencia al calor y resistencia al impacto, tienden a producirse variaciones en el rendimiento del FRP que va a obtenerse, y no pueden obtenerse altas características mecánicas original de manera estable.

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina que puede impregnar suficientemente una capa de material a base de fibra de refuerzo con una composición de resina, tiene altas propiedades de manipulación de un material preimpregnado a temperatura ambiente y suprime el flujo de resina durante el moldeo. Es decir, se proporciona una composición de resina que puede suprimir el flujo de resina durante el moldeo manteniendo altas propiedades de impregnación de una resina y altas propiedades de manipulación de un material preimpregnado. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina que presenta un pequeño cambio de viscosidad con respecto a un cambio de temperatura durante la impregnación o el moldeo de resina. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una composición de resina que puede fabricar de manera estable FRP, que tiene altas características mecánicas como resistencia al calor y resistencia al impacto. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un material preimpregnado obtenido mediante impregnación de un material a base de fibra de refuerzo con la anterior composición de resina y un método para fabricar un FRP utilizando el material preimpregnado.

65 Solución al problema

Los presentes inventores encontraron que los problemas anteriores pueden resolverse mediante el mezclado de partículas de espesamiento que se hinchan a una temperatura predeterminada para aumentar la viscosidad con una composición de resina epoxídica que constituye un material preimpregnado y, por tanto, controlar la viscosidad de la composición de resina epoxídica. Basándose en este hallazgo, se ha completado la presente invención.

La presente invención para resolver los problemas anteriores se describe a continuación.

[1] Una composición de resina epoxídica, que incluye al menos: componente [A]; componente [B]; y componente [C], en la que la mezcla de componente [A] y componente [B] es una mezcla que inicia el espesamiento a temperatura (T1) y completa el espesamiento a temperatura (T2) cuando la temperatura aumenta a 2°C/min, siendo la temperatura (T1) de 80 a 110°C, y satisfaciendo la temperatura (T1) y la temperatura (T2) una relación de la siguiente fórmula (1)

$$5^{\circ}\text{C} \leq (T2 - T1) \leq 20^{\circ}\text{C} \dots (1), \text{ y}$$

la mezcla de componente [A] y componente [C] es una mezcla que inicia el curado a temperatura (T3) cuando la temperatura aumenta a 2°C/min, y satisfaciendo la temperatura (T1) y la temperatura (T3) una relación de la siguiente fórmula (2)

$$5^{\circ}\text{C} \leq (T3 - T1) \leq 80^{\circ}\text{C} \dots (2).$$

Componente [A]: resina epoxídica que contiene al menos una resina epoxídica que tiene una estructura glicidilamina

Componente [B]: partículas de espesamiento

Componente [C]: agente de curado que contiene al menos dicianidamida

[2] La composición de resina epoxídica según [1], en la que la viscosidad (η_2) de la composición de la resina epoxídica a la temperatura (T2) es de 5 a 300 Pa·s.

[3] La composición de resina epoxídica según [1], en la que el componente [C] contiene dicianidamida y un compuesto de urea.

[4] La composición de resina epoxídica según [1], que incluye además el componente [D], en la que al menos una parte del componente [D] se disuelve en el componente [A].

Componente [D]: resina termoplástica

[5] La composición de resina epoxídica según una cualquiera de [1] a [4], en la que la proporción de mezclado del componente [B] y el componente [D] es de 3 a 20 partes en masa del componente [B] y de 5 a 35 partes en masa del componente [D] con respecto a 100 partes en masa del componente [A].

[6] La composición de resina epoxídica según una cualquiera de [1] a [5], en la que el componente [A] contiene del 40 al 85% en masa de una resina epoxídica de tipo glicidilamina.

[7] La composición de resina epoxídica según una cualquiera de [1] a [6], en la que el componente [B] es un polímero que tiene una o más unidades de polimerización seleccionadas del grupo que consiste en un compuesto a base de éster de ácido metacrílico, un compuesto a base de éster de ácido acrílico y un compuesto a base de vinilo.

[9] La composición de resina epoxídica según una cualquiera de [1] a [8], en la que la temperatura de transición vítrea de un producto moldeado obtenido mediante calentamiento y curado a 180°C durante 10 minutos es de 160°C o superior.

[10] Un material preimpregnado, que incluye:

un material a base de fibra de refuerzo hecho de fibra de carbono; y

la composición de resina epoxídica según una cualquiera de [1] a [9],

en el que el material preimpregnado se forma mediante impregnación del material a base de fibra de refuerzo con una parte o la totalidad de la composición de resina epoxídica.

[11] El material preimpregnado según [10], en el que el material a base de fibra de refuerzo es una estera formada por fibras cortas que tiene una longitud de fibra de 5 a 100 mm.

[12] Un método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra de carbono, que incluye: calentar y presionar el material preimpregnado según [10] en un molde a una temperatura de 130 a 180°C y una presión de 0,2 a 10 MPa durante 10 a 30 minutos.

5 [13] Un método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra de carbono, que incluye:
 laminar los materiales preimpregnados según [10] en ambos lados de un núcleo de panal para obtener un laminado de núcleo de panal que tiene un núcleo de panal en el mismo;
 10 apilar secuencialmente el laminado de núcleo de panal y una bolsa de película en un molde para sellar el laminado de núcleo de panal entre el molde y la bolsa de película; y
 15 evacuar un espacio formado entre el molde y la bolsa de película y calentar y presionar el laminado de núcleo de panal a una velocidad de aumento de temperatura de 1 a 50°C/min, una presión de 0,1 a 0,7 MPa y una temperatura de 130 a 180°C durante 10 a 30 minutos.

[14] Un método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra de carbono, que incluye:

20 laminar los materiales preimpregnados según [10] en ambos lados de un núcleo de espuma para obtener un laminado de núcleo de espuma que tiene un núcleo de espuma en el mismo;
 apilar secuencialmente el laminado de núcleo de espuma y una bolsa de película en un molde para sellar el laminado de núcleo de espuma entre el molde y la bolsa de película; y
 25 evacuar un espacio formado entre el molde y la bolsa de película y calentar y presionar el laminado de núcleo de espuma a una velocidad de aumento de temperatura de 1 a 50°C/min, una presión de 0,1 a 0,7 MPa y una temperatura de 130 a 180°C durante 10 a 30 minutos.

30 **Efectos ventajosos de la invención**

La composición de resina epoxídica de la presente invención es originalmente baja en viscosidad, aunque la viscosidad de la composición de resina se controla utilizando las partículas de espesamiento [B]. Por tanto, el material preimpregnado preparado utilizando la composición de resina epoxídica de la presente invención es excelente en propiedades de manipulación a temperatura ambiente.

La composición de resina epoxídica de la presente invención tiene una zona de temperatura en la que la viscosidad de resina aumenta debido a la acción de las partículas de espesamiento [B] mediante calentamiento durante la impregnación o moldeo de resina y un cambio de viscosidad con respecto a un cambio de temperatura es pequeño. Es posible estabilizar la calidad de FRP sin controlar de manera precisa condiciones de temperatura y presión durante el moldeo, realizando moldeo en la zona de temperatura en la que el cambio de viscosidad es pequeño.

En el material preimpregnado preparado utilizando la composición de resina epoxídica de la presente invención, es poco probable que se produzca un flujo de resina excesivo durante el calentamiento y el moldeo a presión. Como resultado, se suprimen la mala apariencia, el mal rendimiento, el mal funcionamiento de los moldes y similares del FRP obtenido. Además, es posible fabricar de manera estable un FRP de alto rendimiento que muestre alta resistencia al calor y alta resistencia al impacto de la composición de resina epoxídica.

El material preimpregnado de la presente invención puede utilizarse de manera adecuada particularmente para moldeo de corta duración. Por tanto, el método de fabricación del FRP de la presente invención, realizado utilizando el material preimpregnado de la presente invención, tiene alta productividad.

Breve descripción de los dibujos

55 La figura 1 es un ejemplo de una curva de viscosidad de una mezcla de resina epoxídica [A] y partículas de espesamiento [B] y una curva de viscosidad de una mezcla de una resina epoxídica [A] y un agente de curado [C].

La figura 2 es una vista que ilustra un ejemplo de una cara de extremo de un panel intercalado de panal.

60 **Descripción de realizaciones**

La composición de resina epoxídica de la presente invención incluye una resina epoxídica [A], partículas de espesamiento [B] y un agente de curado [C]. La composición de resina epoxídica se caracteriza porque la mezcla de una resina epoxídica [A] y partículas de espesamiento [B] es una mezcla que inicia el espesamiento a temperatura (T1) y completa el espesamiento a temperatura (T2) cuando la temperatura aumenta a 2°C/min, la temperatura (T1) es de 80 a 110°C, y la temperatura (T1) y la temperatura (T2) satisfacen una relación de la siguiente fórmula (1):

$$5^{\circ}\text{C} \leq (T_2 - T_1) \leq 20^{\circ}\text{C} \quad \dots (1),$$

5 y porque la mezcla de componente [A] y componente [C] es una mezcla que inicia el curado a temperatura (T3) cuando la temperatura aumenta a 2°C/min, y la temperatura (T1) y la temperatura (T3) satisfacen una relación de la siguiente fórmula (2):

$$5^{\circ}\text{C} \leq (T_3 - T_1) \leq 80^{\circ}\text{C} \quad \dots (2).$$

10 A menos que se especifique lo contrario, la viscosidad en esta memoria descriptiva se refiere a la viscosidad cuando la temperatura se eleva a una velocidad de 2°C/min.

La temperatura de iniciación de espesamiento (T1) es de 80 a 110°C y, preferiblemente, de 85 a 110°C. La temperatura de finalización de espesamiento (T2) es preferiblemente de 85 a 130°C y, más preferiblemente, de 90 a 130°C.

15 Además, T2 - T1 es de 5 a 20°C, y preferiblemente de 7 a 20°C. Cuando T2 - T1 es menor de 5°C, en el momento del moldeo, la viscosidad de la composición de resina impregnada en el material preimpregnado aumenta rápidamente, y la viscosidad de la composición de resina impregnada en el material preimpregnado pasa a ser demasiado alta, de modo que defectos tales como huecos se forman dentro del FRP obtenido, de modo que provocan fácilmente defectos de rendimiento. Cuando T2 - T1 es mayor de 20°C, en el momento del moldeo, la viscosidad de la composición de resina impregnada en el material preimpregnado no se estabiliza, y la composición de resina fluye violentamente, de manera que la mala apariencia y el mal rendimiento, tal como el marchitamiento de resina y el serpenteo de fibras tienden a producirse en el FRP obtenido.

25 La temperatura de iniciación de curado (T3) es, preferiblemente, de 90 a 130°C y, más preferiblemente, de 90 a 120°C. Además, T3 - T1 es de 5 a 80°C, preferiblemente, de 5 a 50°C y, más preferiblemente, de 5 a 30°C.

30 Cuando T3 - T1 es menor de 5°C, en el momento del moldeo, el curado de la resina epoxídica comienza antes de la finalización del espesamiento de la resina por las partículas de espesamiento, y el flujo de la resina no puede controlarse, de modo que la mala apariencia y el mal rendimiento como el marchitamiento de resina y el serpenteo de fibras tienden a producirse en el FRP obtenido. Cuando T3 - T1 es mayor de 80 °C, se necesita tiempo para curar la resina, y se deteriora la productividad en el momento del moldeo de FRP.

35 En la presente invención, en la mezcla de partículas de resina epoxídica [A] y partículas de espesamiento [B], preferiblemente, cuando la temperatura se elevó a una velocidad de 2°C/min, la viscosidad (η_2) de la mezcla a la temperatura de finalización de espesamiento (T2) satisface una relación de la siguiente fórmula (3):

$$5 \text{ Pa} \cdot \text{s} \leq \eta_2 \leq 300 \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad \dots (3).$$

40 Cuando η_2 es menor de 5 Pa·s, no se estabiliza la viscosidad de la composición de resina impregnada en el material preimpregnado, y la composición de resina fluye violentamente, de modo que la mala apariencia y el mal rendimiento como el marchitamiento de resina y el serpenteo de fibras tienden a producirse en el FRP obtenido. Cuando η_2 es mayor de 300 Pa·s, en el momento del moldeo, la viscosidad de la composición de resina impregnada en el material preimpregnado pasa a ser demasiado alta, de modo que defectos tales como huecos se forman fácilmente dentro del FRP obtenido. η_2 es más preferiblemente de 10 a 250 Pa·s y particularmente preferible de 25 a 200 Pa·s.

La figura 1 es un ejemplo de la curva de viscosidad de una mezcla de resina epoxídica [A] y partículas de espesamiento [B] y de la curva de viscosidad de una mezcla de resina epoxídica [A] y agente de curado [C].

50 A continuación, en el presente documento, la mezcla de resina epoxídica [A] y partículas de espesamiento [B] se denomina "mezcla de partículas de espesamiento", y la mezcla de resina epoxídica [A] y agente de curado [C] se denomina "mezcla de agente de curado". A menos que se especifique lo contrario, la curva de viscosidad en esta memoria descriptiva significa una curva de temperatura-viscosidad cuando la temperatura se eleva a 2°C/min.

55 En la figura 1, 12 es una curva de viscosidad de la mezcla de partículas de espesamiento. En la zona de temperatura de 11 a 13, la viscosidad de la mezcla de partículas de espesamiento disminuye con el aumento de temperatura. En la figura 1, la mezcla de partículas de espesamiento pasa a aumentar rápidamente en viscosidad en la zona de temperatura de 13 a 15 después de alcanzar la viscosidad más baja en 13. Este rápido aumento de la viscosidad se debe al hinchamiento de partículas de espesamiento [B] en la mezcla. Esta temperatura (número de referencia 13) a la que se inicia el rápido aumento en viscosidad se define como temperatura de iniciación de espesamiento (T1).

60 La viscosidad de la mezcla de partículas de espesamiento es la más alta en 15. Esta temperatura está en una zona de temperatura en la que el efecto de espesamiento debido a que las partículas de espesamiento [B] alcanza la saturación. Después de esto, en la zona de temperatura de 15 a 17, la viscosidad disminuye gradualmente. La temperatura 15 a la que la viscosidad comienza a disminuir de nuevo se define como temperatura de finalización de

espesamiento (T2).

En la figura 1, 20 es una curva de viscosidad de la mezcla de resina epoxídica [A] y agente de curado [C] (mezcla de agente de curado). La viscosidad de la mezcla de agente de curado disminuye con el aumento de temperatura. La mezcla de agente de curado pasa a aumentar en viscosidad debido a una reacción de curado después de alcanzar la viscosidad más baja en 21. Esta temperatura a la que esta viscosidad pasa a aumentar se define como temperatura de iniciación de curado (T3).

La mezcla de partículas de espesamiento de la presente invención tiene una zona de temperatura (15 a 17) que tiene viscosidad sustancialmente constante. La viscosidad en esta zona de temperatura es una viscosidad adecuada para moldear un material preimpregnado. Es decir, la mezcla de partículas de espesamiento presenta una viscosidad adecuada para moldear en un amplio rango de temperaturas. Por tanto, el material preimpregnado preparado utilizando la composición de resina epoxídica de la presente invención puede utilizarse para fabricar un FRP de calidad estable sin controlar de manera precisa las condiciones de temperatura y presión durante el moldeo.

La temperatura de transición vítrea del producto moldeado obtenido mediante curado de la composición de resina epoxídica de la presente invención mientras que se calienta a 180°C durante 10 minutos es, preferiblemente, 160°C o superior y, más preferiblemente, 170°C o superior. Cuando la temperatura de transición vítrea es de 160°C o superior, incluso si un producto de FRP se utiliza en una condición en la que se está aplicando calor, tal como proceso de pintura, difícilmente se produce deformación en el producto, por tanto, lo cual es preferible.

La composición de resina epoxídica de la presente invención que incluye la resina epoxídica [A], las partículas de espesamiento [B] y el agente de curado [C] tiene una viscosidad a 50°C de preferiblemente de 50 a 1000 Pa · s, más preferiblemente de 70 a 700 Pa · s, y de manera particularmente preferible de 80 a 500 Pa · s. En el caso de preparar un material preimpregnado utilizando una composición de resina que tiene una viscosidad de menos de 50 Pa · s, las propiedades de manipulación del material preimpregnado se deterioran debido a la pegajosidad de la composición de resina. Cuando la viscosidad de la composición de resina es de más de 1000 Pa · s, la impregnación de la capa de material a base de fibra de refuerzo con la composición de resina tiende a ser insuficiente.

Además, la composición de resina epoxídica de la presente invención que incluye además una resina termoplástica [D] además de la resina epoxídica [A], las partículas de espesamiento [B] y el agente de curado [C], al menos una parte de la resina termoplástica [D] que se disuelve en la resina epoxídica de la resina epoxídica [A], tiene una viscosidad a 50°C de preferiblemente de 50 a 1000 Pa · s, más preferiblemente de 70 a 700 Pa · s, y particularmente preferible de 80 a 500 Pa · s. En el caso de preparar un material preimpregnado utilizando una composición de resina que tiene una viscosidad de menos de 50 Pa · s, las propiedades de manipulación del material preimpregnado se deterioran debido a la pegajosidad de la composición de resina. Cuando la viscosidad de la composición de resina es mayor de 1000 Pa · s, la impregnación de la capa de material a base de fibra de refuerzo con la composición de resina tiende a ser insuficiente.

(1-1) Resina epoxídica [A]

En la presente invención, ejemplos de la resina epoxídica [A] incluyen resinas epoxídicas bifuncionales, tal como resina epoxídica a base de bisfenol, resina epoxídica a base de alcohol, resina epoxídica a base de bifenilo, resina epoxídica a base de ácido hidroftálico, resina epoxídica a base de ácido dímero y resina epoxídica alicíclica; resinas epoxídicas a base de glicidil éter, tal como tetraquis(glicidiloxifenil)etano y tris(glicidiloxifenil)metano; resinas epoxídicas a base de glicidilamina, tal como tetraglicidildiaminodifenilmetano; resinas epoxídicas a base de naftaleno; y resinas epoxídicas a base de novolaca, tal como resina a base de fenol novolaca y resina epoxídica a base de novolaca de cresol.

Ejemplos de la resina epoxídica [A] incluyen además resinas epoxídicas multifuncionales, tales como resinas epoxídicas a base de fenol. Además, pueden utilizarse diversas resinas epoxídicas modificadas, tales como resina epoxídica modificada de uretano y resina epoxídica modificada de caucho.

En particular, es preferible una resina epoxídica que tiene un grupo aromático en una molécula, y una resina epoxídica que tiene o bien una estructura glicidilamina o bien una estructura glicidil éter es más preferible. También puede utilizarse adecuadamente una resina epoxídica alicíclica.

Ejemplos de la resina epoxídica que tiene una estructura de glicidilamina incluyen diversos isómeros, tales como N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, N,N,O-triglicidil-m-aminofenol, N,N,O-triglicidil-3-metil-4-aminofenol y triglicidilaminocresol.

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

Estas resinas epoxídicas pueden tener un sustituyente no reactivo en una estructura de anillo aromático o similares,

si es necesario. Entre los ejemplos del sustituyente no reactivo incluyen un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo isopropilo; un grupo aromático, tal como un grupo fenilo; un grupo alcoxilo; un grupo aralquilo; y un grupo halógeno, tal como cloro o bromo.

5 Ejemplos de la resina epoxídica de tipo bisfenol incluyen resina de tipo bisfenol A, resina de tipo bisfenol F, resina de tipo bisfenol AD y resina de tipo bisfenol S. Ejemplos específicos de los mismos incluyen jER 815, jER 828, jER 834, jER 1001 y jER 807 (nombre comercial), fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation; Epomic R-710 (nombre comercial) fabricado por Mitsui Petrochemical Co., Ltd.; y EXA 1514 (nombre comercial) fabricado por Dainippon Ink & Chemicals, Inc.

10 Ejemplos de la resina epoxídica alicíclica son Araldite CY-179, CY-178, CY-182, CY-183 (nombre comercial) fabricados por Huntsman Corporation.

15 Ejemplos de la resina epoxídica de tipo novolaca de fenol incluyen jER 152 y jER 154 (nombre comercial), fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation; DEN 431, DEN 485 y DEN 438 (nombre comercial), fabricados por Dow Chemical Company; y Epiclon N 740 (nombre comercial) fabricados por DIC Corporation. Ejemplos de la resina epoxídica de tipo novolaca de cresol son Araldite ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1280 (nombre comercial), fabricados por Huntsman Corporation; EOCN 102, EOCN 103 y EOCN 104 (nombre comercial), fabricados por Nippon Kayaku Co., Ltd.; Epototo YDCN-700-10 y Epototo YDCN-704 (nombre comercial), fabricados por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.; y Epiclon N 680 y Epiclon N 695 (nombre comercial), fabricados por DIC Corporation.

20 Ejemplos de la resina epoxídica que tiene una estructura de glicidilamina incluyen Sumiepoxy ELM 434, Sumiepoxy ELM 120, Sumiepoxy ELM 100 (nombre comercial), fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; Araldite MY 0500, Araldite MY 0510, Araldite MY 0600, Araldite MY 720, Araldite MY 721, Araldite MY 9512, Araldite MY 9612, Araldite MY 9634 y Araldite MY 9663 (nombre comercial), fabricados por Huntsman Advanced Materials Corporation; jER 604 y jER 630 (nombre comercial), fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation; y Bakelita EPR 494, Bakelita EPR 495, Bakelita EPR 496 y Bakelita EPR 497 (nombre comercial), fabricados por Bakelite AG Corporation.

25 Como las diversas resinas epoxídicas modificadas, Adekaresin EPU-6 y EPU-4 (nombre comercial), fabricadas por Asahi Denka K.K., se ejemplifican como resina epoxídica de tipo bisfenol A modificada con uretano.

30 Estas resinas epoxídicas pueden seleccionarse de manera apropiada para utilizarse solas o en combinación de dos o más. Entre estas, resinas epoxídicas bifuncionales representadas por la resina epoxídica de tipo bisfenol incluyen resinas de diversos grados que oscilan de líquido a sólido dependiendo de la diferencia de peso molecular. Por tanto, estas resinas se mezclan ventajosamente con el fin de ajustar la viscosidad de la composición de resina.

35 Con el fin de potenciar la resistencia al calor de FRP, es preferible utilizar una resina epoxídica que tiene una estructura de glicidilamina. La cantidad de mezclado de la resina epoxídica que tiene una estructura de glicidilamina es preferiblemente de 40 a 85 partes en masa, y más preferiblemente de 45 a 80 partes en masa en 100 partes en masa de la resina epoxídica [A]. Cuando la cantidad de mezclado de la resina epoxídica que tiene una estructura de glicidilamina es menor de 40 partes en masa, en algunos casos no puede obtenerse suficiente resistencia al calor. Cuando la cantidad de mezclado de la misma es mayor de 85 partes en masa, la resistencia al calor es suficiente, pero la resina pasa a ser frágil, de manera que en algunos casos no pueden obtenerse FRP que tiene características de impacto suficientes.

40 (1-2) Partícula de espesamiento [B]

45 Como las partículas de espesamiento [B] utilizadas en la presente invención, se ejemplifican partículas obtenidas por copolimerización de un solo compuesto insaturado o una pluralidad de compuestos insaturados con un monómero reticulable. Aunque no está particularmente limitado, es deseable incluir una resina que tiene al menos uno de un compuesto a base de éster de ácido acrílico, un compuesto a base de éster de ácido metacrílico y un compuesto de vinilo como unidad de monómero.

50 El compuesto a base de éster de ácido acrílico utilizado para las partículas de espesamiento [B] se refiere a un compuesto que tiene una estructura de éster de ácido acrílico y un derivado del mismo, y ejemplos de los mismos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutil, acrilato de sec-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-hexilo y acrilato de ciclohexilo.

55 El compuesto a base de éster de ácido metacrílico utilizado para las partículas de espesamiento [B] se refiere a un compuesto que tiene una estructura de éster de ácido metacrílico y un derivado del mismo, y ejemplos de los mismos incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de n-hexilo y metacrilato de ciclohexilo.

60 El compuesto vinílico utilizado para las partículas de espesamiento [B] se refiere a un compuesto que tiene una estructura vinílica polimerizable, y ejemplos de los mismos incluyen estireno, estireno de α -metilo, divinilbenceno y un compuesto en el que estos anillos aromáticos se sustituyen por diversos grupos funcionales como un grupo de alquilo

65

y un átomo de halógeno.

La partícula de espesamiento [B] puede ser un polímero que incluye una o dos o más unidades de polimerización de un compuesto a base de éster de ácido metacrílico, un compuesto a base de éster de ácido acrílico y un compuesto a base de vinilo, y también puede ser una resina obtenida mezclando dos o más clases de resinas que tienen diferentes estructuras. Además, las partículas de espesamiento [B] pueden ser una resina compuesta reticulada iónicamente mediante la adición de (iii) iones metálicos a (i) un polímero que incluye al menos uno de un compuesto a base de éster de ácido acrílico, un compuesto a base de éster de ácido metacrílico y un compuesto a base de dieno, y (ii) un polímero que incluye un compuesto a base de éster de ácido acrílico o un compuesto a base de éster de ácido metacrílico y un ácido carboxílico insaturado radicalmente polimerizable.

La partícula de espesamiento [B] es preferiblemente un polímero que incluye una o dos o más unidades de polimerización seleccionadas del grupo que consiste en un compuesto a base de éster de ácido metacrílico, un compuesto a base de éster de ácido acrílico y un compuesto a base de vinilo, y es más preferiblemente un polímero de metacrilato de alquilo.

Es preferible que las partículas de espesamiento [B] tengan un grado de polimerización promedio de 4.000 a 40.000.

Como partículas de espesamiento [B], también es preferible utilizar productos comercialmente disponibles fabricados de un polímero de metacrilato de alquilo que no tiene estructura de carcasa-núcleo, como Zefiac F 325 y Zefiac F 320 (todos fabricados por Aica Kogyo Co., Ltd.). El polímero de metacrilato de alquilo que tiene una estructura de carcasa-núcleo no es preferible porque este polímero es difícil de hinchar en una composición de resina termoestable debido a la estructura de carcasa, y el efecto de aumentar la viscosidad es bajo.

El diámetro de partícula y similares de las partículas de espesamiento [B] no están particularmente limitados, pero el diámetro promedio de las mismas es preferiblemente de 0,3 a 10 μm , y más preferiblemente de 0,5 a 8 μm . El contenido de las partículas de espesamiento [B] es preferiblemente de 3 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 4 a 18 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 5 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica [A].

Las partículas de espesamiento [B] dispersas en la resina epoxídica [A] se hinchan en la resina epoxídica [A] mediante calentamiento. El hinchamiento de las partículas de espesamiento [B] avanza con la temperatura y el tiempo, y la viscosidad de la resina epoxídica [A] aumenta rápidamente con el hinchamiento de las partículas de espesamiento [B].

Dado que la viscosidad de la resina epoxídica [A] antes del hinchamiento de las partículas de espesamiento [B] es baja, las propiedades de impregnación de la resina epoxídica [A] en una capa de material a base de fibra de refuerzo son excelentes. Cuando las partículas de espesamiento [B] se hinchan para aumentar la viscosidad de la resina epoxídica [A] en la capa de material a base de fibra de refuerzo, se suprime el flujo de resina durante el moldeo. Como resultado, las propiedades de impregnación de resina y la supresión del flujo de resina pueden ser compatibles a un alto nivel.

(1-3) Agente de curado [C]

Ejemplos del agente de curado [C] utilizado en la presente invención incluyen diciandiamida, un agente de curado a base de amina aromática, varios isómeros de un agente de curado a base de urea y un compuesto de imidazol. La diciandiamida (DICY) o un compuesto de imidazol que es un agente de curado a base de amida es preferible desde el punto de vista de excelente curabilidad y propiedades físicas después del curado.

Ejemplos específicos de diciandiamida (DICY) incluyen jER Cure DICY 7, DICY 15 (nombre comercial) fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, y similares.

Cuando se utiliza DICY, es más preferible utilizar la misma en combinación con un agente de curado a base de urea. Dado que DICY no es tan alta en solubilidad en la resina epoxídica, es necesario calentarla a una temperatura alta de 160°C o superior para disolver la misma suficientemente. Sin embargo, cuando se utiliza DICY en combinación con un agente de curado a base de urea, la temperatura de disolución de la misma puede reducirse.

Ejemplos del agente de curado a base de urea incluyen fenildimetilurea (PDMU), tolueno bisdimetil urea (TBDMU) y similares.

La cantidad de mezclado del agente de curado [C] en la resina epoxídica [A] es de 6 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica [A]. Cuando la cantidad de mezclado del agente de curado es de 6 partes en masa o más, la densidad de reticulación pasa a ser suficiente, y puede obtenerse una velocidad de curado suficiente. Cuando la cantidad de mezclado del agente de curado es de 20 partes en masa o menos, es posible suprimir defectos como el deterioro de características mecánicas de la resina curada debido a la excesiva presencia del agente de curado y la turbidez de la resina curada.

5 Cuando DICY y un agente de curado de urea (PDMU, TBDMU, o similares) se utilizan en combinación como el agente de curado [C], es preferible que la cantidad de mezclado de DICY sea de 3 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica [A], y la cantidad de mezclado del agente de curado a base de urea es de 3 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica [A] (siempre que la cantidad total de DICY y el agente de curado a base de urea sea de 6 a 20 partes en masa).

10 Como un ejemplo del compuesto de imidazol, se ejemplifica un compuesto de imidazol en el que el hidrógeno en la posición 5 de 1H-imidazol se sustituye por un grupo hidroximetilo y el hidrógeno en la posición 2 de imidazol se sustituye por un grupo fenilo o un grupo toluilo. Ejemplos de este compuesto de imidazol incluyen 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-fenil-4-bencil-5-hidroximetilimidazol, 2-paratoluil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-metatoluil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-metaltoluil-4,5-dihidroximetilimidazol y 2-paratoluil-4,5-dihidroximetilimidazol. Entre estos, son más preferibles 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-paratoluil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-metatoluil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-metaltoluil-4,5-dihidroximetilimidazol, 2-paratoluil-4,5-dihidroximetilimidazol.

20 Ejemplos de compuesto de imidazol incluyen 1-(2-hidroxi-3-fenoxipropil)-2-metilimidazol, y un compuesto aducto obtenido haciendo reaccionar una resina termoestable de tipo glicidil éter con 2-metilimidazol. En particular, un compuesto aducto obtenido haciendo reaccionar una resina termoestable de tipo glicidil éter arilo con 2-metilimidazol es preferible porque puede hacer excelentes las propiedades físicas de un producto curado de la composición de resina epoxídica. Cuando se utiliza un compuesto de imidazol como agente de curado, el contenido del compuesto de imidazol es preferiblemente de 2 a 30 partes en masa, y más preferiblemente de 3 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica [A].

25 (1-4) Resina termoplástica [D]

30 Como la resina termoplástica [D] utilizada en la presente invención, un grupo de resinas termoplásticas que pertenece a plásticos de ingeniería, tales como polisulfona, poliéter imida, polifenileno éter, poliamida, poliácido, poliaramida, poliéster, policarbonato, sulfuro de polifenileno, polibencimidazol, poliimida, poliéter sulfona policetona, poliéter cetona, poliéter éter cetona y polivinilo formal, se utilizan más preferiblemente. En términos de excelente resistencia al calor, tenacidad y propiedades de manipulación, se utilizan de manera particularmente preferible poliimida, poliéter imida, polisulfona, poliéter sulfona y polivinilo formal.

35 El método de mezclado de la resina termoplástica [D] puede tomar cualquier método. Por ejemplo, la resina termoplástica en polvo [D] puede amasarse y dispersarse en la resina epoxídica [A] utilizando un amasador o similar, o la resina termoplástica [D] puede disolverse en la resina epoxídica [A] mediante calentamiento de la resina termoplástica [D] en la resina epoxídica [A]. Es preferible que la composición de resina epoxídica de la presente invención se utilice disolviendo una parte de la resina termoplástica [D] en la resina epoxídica [A] y dispersando la resina termoplástica restante [D] en la resina epoxídica [A].

40 El diámetro de partícula de la resina termoplástica en polvo [D] es preferiblemente de 0,2 a 100 μm , y más preferiblemente de 0,5 a 80 μm .

45 La cantidad de mezclado de la resina termoplástica [D] es preferiblemente de 5 a 35 partes en masa, y más preferiblemente de 10 a 35 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica [A].

(1-5) Otros aditivos

50 En la composición de resina epoxídica de la presente invención, pueden mezclarse un retardante de la llama, una carga inorgánica y un agente de liberación de molde interno.

55 Como retardante de la llama, se ejemplifica un retardante de la llama a base de fósforo. El retardante de la llama a base de fósforo no está particularmente limitado siempre que contenga un átomo de fósforo en la molécula, y ejemplos del mismo incluyen compuestos de fósforo orgánicos, tal como un éster fosfato, un éster de fosfato condensado, un compuesto de fosfaceno y fosfinato; compuestos de fósforo orgánico tales como polifosfato; y fósforo rojo.

60 El éster fosfato se refiere a un compuesto éster de ácido fosfórico y un compuesto alcohólico o un compuesto fenólico. En la presente invención, puede impartirse retardancia de la llama al material compuesto reforzado con fibra por mezclado del éster fosfato.

65 Ejemplos específicos del éster fosfato incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tri(2-etilhexilo), fosfato de tributoxietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricesilo, fosfato de trixileno, fosfato de tris(isopropilfenilo), fosfato de tris(fenilfenilo), fosfato de trinaftilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difenilxilenilo, fosfato de difenil(2-etilhexilo), fosfato de di(isopropilfenil)fenilo, fosfato de monoisodecilo, fosfato de ácido 2-acrililoioxietilo, fosfato de ácido 2-metacrililoioxietilo, fosfato de difenil-2-acrililoioxietilo, fosfato de difenil-2-metacrililoioxietilo, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, óxido de fosfina trifenilo, óxido

de fosfina tricresilo, fosfonato de difenil metano, fosfonato de fenil dietilo, fosfato de polifenil resorcinol, fosfato de poli(di-2,6-xililo) de resorcinol, fosfato de policresilo de bisfenol A, fosfato de poli(2,6-xililo) hidroquinona y condensados de los mismos.

5 Ejemplos del éster de fosfato condensado incluyen fosfato bis(di-2,6-xililo) de resorcinol, bis(fosfato de difenilo) de resorcinol y bis(fosfato de difenilo) de bisfenol A. Como producto comercialmente disponible de fosfato de resorcinol bis(di-2,6-xililo), se ejemplifica PX-200 (fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.). Como producto comercialmente disponible del bis(fosfato de difenilo) de resorcinol, se ejemplifica CR-733S (fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.). Como producto comercialmente disponible de bis(fosfato de difenilo) de bisfenol A, se
10 ejemplifica CR-741 (fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.). En particular, bis(di-2,6-xililo) fosfato de resorcinol se utiliza preferiblemente desde el punto de vista de una excelente curabilidad y resistencia al calor.

El compuesto de fosfaceno puede impartir retardancia de la llama al FRP al contener un átomo de fósforo y un átomo de nitrógeno en la molécula. El compuesto de fosfaceno no está particularmente limitado, siempre y cuando no contenga átomo de halógeno y tenga una estructura de fosfaceno en la molécula. Como productos comercialmente
15 disponibles del compuesto de fosfaceno, se ejemplifican SPR-100, SA-100, SPB-100 y SPB-100L (todos fabricados por Otsuka Chemical Co., Ltd.), y FP-100 y FP-110 (todos fabricados por Fushimi Pharmaceutical Co., Ltd.).

Ejemplos del compuesto de fosfinato incluyen dialalquilfosfinato de aluminio, trisdietilfosfinato de aluminio, trismetilfosfinato de aluminio, trisdifenilfosfinato de aluminio, bisdietilfosfinato de zinc, bismetilfosfinato de zinc, bisdifenilfosfinato de zinc, bisdietilfosfinato de titanilo, bismetilfosfinato de titanilo y bisdifenilfosfinato de titanilo. Ejemplos del compuesto de polifosfato incluyen polifosfato de melamina, polifosfato de melam y polifosfato de melem.

El efecto retardante de la llama de átomos de fósforo se considera que se debe al efecto promotor de formación de carburo de átomos de fósforo, y está influenciado por el contenido de átomo de fósforo en la composición de resina epoxídica. En la presente invención, el contenido de átomos de fósforo en la composición de resina epoxídica es preferiblemente del 1,2 a 4,0 % en masa, y más preferiblemente del 1,4 a 4,0 % en masa.

30 Cuando el contenido de átomos de fósforo en la resina epoxídica es menor del 1,2 % en masa, el efecto retardante de la llama puede no obtenerse suficientemente en algunos casos. Cuando el contenido de átomos de fósforo en la resina epoxídica es mayor del 4,0 % en masa, en algunos casos, la resistencia al calor del FRP disminuye, y las características mecánicas, de manera particular, la rigidez y el valor de impacto de Charpy del FRP pueden disminuir. El contenido de fósforo (% en masa) al que se refiere en el presente documento se obtiene en masa (g) de átomos de fósforo/masa (g) de composición de resina epoxídica x 100. El contenido de átomos de fósforo en la composición de
35 resina epoxídica puede obtenerse por el método de cálculo anterior. Además, el contenido del mismo también puede obtenerse mediante el análisis de elementos orgánicos o ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente) de la composición de resina epoxídica o FRP.

Entre los retardantes de la llama a base de fósforo mencionados anteriormente, se utilizan preferiblemente un retardante de la llama a base de fósforo sólido que tiene un punto de fusión de 200°C o superior, ya que las propiedades de manipulación son buenas y puede obtenerse un buen material compuesto reforzado con fibra (FRP). Más preferiblemente, se utiliza un compuesto de fosfinato.

45 Ejemplos de la carga inorgánica incluyen borato de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de silicio, nitruro de silicio, titanato de potasio, sulfato de magnesio básico, óxido de zinc, grafito, sulfato de calcio, borato de magnesio, óxido de magnesio, un mineral de silicato y un hidróxido de metal. En particular, es preferible utilizar un mineral de silicato o un hidróxido de metal. Como producto comercialmente disponible del mineral de silicato, se ejemplifica el THIXOTROPIC AGENT DT 5039 (fabricado por Huntsman- Japan KK). Ejemplos del hidróxido de metal incluyen hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio. Entre estos, en el caso de impartir propiedades de retardante de la llama, el hidróxido de aluminio es preferible en términos de temperatura de agrietamiento térmico y cantidad endotérmica durante el agrietamiento. Como hidróxido de metal, puede utilizarse un producto comercialmente disponible, o puede utilizarse un producto sintetizado por un método de preparación conocido. Ejemplos de hidróxido de aluminio disponibles comercialmente incluyen C-303, C-301, C-300 GT, C-305, C-3250 y CM-450, fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd., e Higilite H-42 y H-43, fabricados por Showa Denko K.K.

55 Ejemplos de hidróxido de magnesio disponible comercialmente incluyen Magster n.º 5, n.º 4 y n.º 2, Ekomag PZ-1 y Z-10, fabricados por Tateho Chemical Industries Co., Ltd.

En la presente invención, el contenido de la carga inorgánica en la composición de resina epoxídica es preferiblemente del 5 al 30 % en masa, y más preferiblemente del 7 del 25 % en masa. Cuando el contenido de la carga inorgánica es menor del 5 % en masa, el efecto retardante de la llama puede no obtenerse suficientemente en algunos casos. Cuando el contenido de la carga inorgánica es mayor del 30 % en masa, pueden disminuir características mecánicas, de manera particular, rigidez y valor de impacto de Charpy.

65 Ejemplos del agente de liberación de molde interno incluyen jabones metálicos, ceras vegetales, tales como cera de polietileno y cera de carbana, agentes de liberación a base de éster de ácidos grasos, aceite de silicona, ceras

animales y tensioactivos no iónicos a base de flúor. La cantidad de mezclado de estos agentes de liberación de molde interno es preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa, y más preferiblemente de 0,2 a 2 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica. Dentro de este rango, el efecto de liberación de un molde se muestra adecuadamente.

Ejemplos de productos disponibles comercialmente del agente de liberación de molde interno incluyen MOLD WIZ (marca registrada) INT 1846 (fabricado por AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC.), Licowax S, Licowax P, Licowax OP, Licowax PE 190, Licowax PED (fabricado por Clariant Japan K.K.) y estearilestearato (SL-900 A; fabricado por Riken Vitamin Co., Ltd.).

(1-6) Método para fabricar composición de resina epoxídica

La composición de resina epoxídica puede fabricarse mezclando la resina epoxídica [A], las partículas de espesamiento [B] y el agente de curado [C]. El orden de la mezcla de los mismos no está limitado. Es decir, la composición de resina epoxídica puede fabricarse mezclando la resina epoxídica [A] y las partículas de espesamiento [B] para preparar una mezcla de partículas de espesamiento y luego añadir el agente de curado [C] a la mezcla de partículas de espesamiento, o también puede fabricarse mezclando simultáneamente la resina epoxídica [A], las partículas de espesamiento [B] y el agente de curado [C].

Además, cuando se mezcla la resina termoplástica [D] con el propósito de mejorar características de resistencia al impacto, puede fabricarse la composición de resina epoxídica mezclando la resina epoxídica [A], las partículas de espesamiento [B], el agente de curado [C] y la resina termoplástica [D], y el orden de la mezcla de los mismos no está limitado.

El método para fabricar la composición de resina epoxídica no está limitado de manera particular, y puede utilizarse cualquier método convencional conocido. Como temperatura de mezcla, puede ejemplificarse un intervalo de 40 a 120 °C. Cuando la temperatura de mezcla es superior a 120°C, en algunos casos, una reacción de curado procede parcialmente a reducir las propiedades de impregnación en la capa de material a base de fibra de refuerzo, o la estabilidad de almacenamiento de la composición de resina obtenida y se deteriora el material preimpregnado producido utilizando la composición de resina. Cuando la temperatura de mezcla es inferior a 40°C, en algunos casos, la viscosidad de la composición de resina es alta, lo que puede dificultar la mezcla sustancial. La temperatura de mezcla está en un intervalo de preferiblemente de 50 a 100 °C, y más preferiblemente de 50 a 90 °C.

Como máquina de mezcla, puede utilizarse una máquina de mezcla convencionalmente conocida. Ejemplos específicos de la misma incluyen un molino de rodillos, un mezclador planetario, un amasador, un extrusor, un mezclador Banbury, un contenedor de mezcla equipado con cuchillas de agitación y un tanque de mezcla horizontal. La mezcla de los componentes respectivos puede llevarse a cabo en la atmósfera o en una atmósfera de gas inerte. Cuando la mezcla se lleva a cabo en la atmósfera, es preferible una atmósfera en la que la temperatura y la humedad están controladas. Aunque no está limitado de manera particular, por ejemplo, es preferible que la mezcla se lleve a cabo en una atmósfera en la que la temperatura está controlada a una temperatura constante de 30°C o inferior o en una atmósfera de baja humedad que tiene una humedad relativa del 50% de HR o inferior.

(2) Material preimpregnado

El material preimpregnado de la presente invención incluye un material a base de fibra de refuerzo y una composición de resina epoxídica. La composición de resina epoxídica está parcial o totalmente impregnada en la capa de material a base de fibra de refuerzo que va a integrarse con el material a base de fibra de refuerzo.

La forma del material preimpregnado de la presente invención puede ser una hoja de material preimpregnado en la que las fibras de refuerzo se forman en forma de hoja, y también puede ser un material preimpregnado de hebra en la que las fibras de refuerzo se forman en forma de hebra.

Dado que el material preimpregnado de la presente invención utiliza una composición de resina que tiene una baja viscosidad original, es fácil impregnar la capa de material a base de fibra de refuerzo con una resina. Además, durante el moldeo por calor, la viscosidad de la composición de resina se incrementa utilizando las partículas de espesamiento [B] en una zona de temperatura predeterminada. Por tanto, la composición de resina epoxídica tiene una zona de temperatura en la que el cambio de viscosidad pasa a ser moderado, y el flujo de resina desde el interior del material preimpregnado puede suprimirse mediante moldeo en esta zona de temperatura. Como resultado, el FRP producido utilizando el material preimpregnado de la presente invención es menos propenso a defectos de moldeo, tal como marchitamiento de resina.

La proporción de contenido (RC) de la composición de resina epoxídica es preferiblemente del 15 al 60 % en masa, más preferiblemente del 20 al 50 % en masa, y de manera particularmente preferible del 25 al 45 % en masa, basándose en la masa total del material preimpregnado. Cuando la proporción de contenido es menor del 15 % en masa, se forman huecos y similares en el FRP obtenido, y por tanto las características mecánicas y similares del FRP pueden deteriorarse en algunos casos. Cuando la proporción de contenido es mayor del 60 % en masa, el efecto de

refuerzo por una fibra de refuerzo pasa a ser insuficiente, y por tanto las características mecánicas y similares del FRP obtenido pueden deteriorarse en algunos casos.

5 La proporción de contenido (RC) de la composición de resina epoxídica se obtiene sumergiendo el material preimpregnado en ácido sulfúrico y eluyendo la composición de resina impregnada en el material preimpregnado. Concretamente, la proporción de contenido (RC) se obtiene por el siguiente método.

10 En primer lugar, el material preimpregnado se corta en 100 mm x 100 mm para preparar una pieza de prueba, y se mide su masa. A continuación, la pieza de prueba de este material preimpregnado se sumerge en ácido sulfúrico y se hierve según sea necesario. Por tanto, la composición de resina impregnada en el material preimpregnado se descompone y se eluye en el ácido sulfúrico. Después de esto, las fibras restantes se separan por filtración, se lavan con ácido sulfúrico, y se secan para medir la masa de las fibras. La proporción de contenido de la composición de resina se calcula a partir del cambio de masa antes y después de la descomposición por ácido sulfúrico.

15 Es preferible que la forma de material preimpregnado de la presente invención incluya una capa de refuerzo compuesta por un material a base de fibra de refuerzo y una composición de resina epoxídica impregnada en la capa de material a base de fibra de refuerzo, y una capa de recubrimiento de resina aplicada sobre la superficie de la capa de refuerzo. El espesor de la capa de recubrimiento de resina es preferiblemente de 2 a 50 μm . Cuando el espesor de la capa de recubrimiento de resina es menor de 2 μm , en algunos casos, la pegajosidad pasa a ser insuficiente, y la procesabilidad de moldeo del material preimpregnado pueden deteriorarse notablemente. Cuando el espesor de la capa de recubrimiento de resina es mayor de 50 μm , en algunos casos, es difícil enrollar el material preimpregnado en un rollo con un espesor uniforme, y la precisión de moldeo se deteriora notablemente. El espesor de la capa de recubrimiento de resina es más preferiblemente de 5 a 45 μm , y de manera particularmente preferible de 10 a 40 μm .

25 (2-1) Material a base de fibra de refuerzo

30 Como material a base de fibra de refuerzo, se ejemplifica un material de base compuesto por fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de carburo de silicio, fibra de poliéster, fibra de cerámica, fibra de alúmina, fibra de boro, fibra de metal, fibra mineral, fibra de roca y fibra de babosa. Entre estas fibras de refuerzo, son preferibles fibra de carbono, fibra de vidrio y fibra de aramida. La fibra de carbono es más preferible en términos de que tiene buena resistencia específica y módulo elástico específico y la obtención de un FRP ligero y de alta resistencia. La fibra de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN) es particularmente preferible en términos de excelente resistencia a la tracción.

35 Cuando se utiliza fibra de carbono a base de PAN como fibra de refuerzo, el módulo elástico a tracción de la misma es preferiblemente de 100 a 600 GPa, más preferiblemente de 200 a 500 GPa, y de manera particularmente preferible de 230 a 450 GPa. Además, la resistencia a tracción del mismo es de 2000 a 10000 MPa, y preferiblemente de 3000 a 8000 MPa. El diámetro de la fibra de carbono es preferiblemente de 4 a 20 μm , y más preferiblemente de 5 a 10 μm . Pueden mejorarse las características mecánicas del FRP obtenido utilizando una fibra de carbono de este tipo.

40 Es preferible que el material a base de fibra de refuerzo se forme en forma de hoja y luego se utilice. Ejemplos de la hoja de material a base de fibra de refuerzo pueden incluir una hoja en la que un gran número de fibras de refuerzo estén alineadas en una dirección, un material textil tejido bidireccional, tal como material textil de ligamento tafetán o material textil de ligamento de sarga, un material textil tejido multiaxial, un material textil no tejido, una estera, un género de punto, una trenza y un papel hecho de fibras de refuerzo.

45 El espesor del material a base de fibra de refuerzo en forma de hoja es preferiblemente de 0,01 a 3 mm, y más preferiblemente de 0,1 a 1,5 mm. Estos materiales a base de fibra de refuerzo pueden contener un agente de dimensionamiento conocido en un contenido conocido.

50 Como el material preimpregnado de la presente invención, puede utilizarse un material preimpregnado de hebra en el que se forman fibras de refuerzo en forma de hebra. El material preimpregnado de hebra se fabrica fraccionando un material preimpregnado unidireccional en forma de hoja. La anchura del material preimpregnado de hebra es preferiblemente de 3 a 20 mm, y más preferiblemente de 6 a 10 mm. Además, es preferible que el material preimpregnado de hebra se corte en una dirección de longitud para obtener un material preimpregnado de fibra corta. La longitud de fibra es preferiblemente de 5 a 100 mm, y más preferiblemente de 10 a 50 mm. Es preferible que el material preimpregnado de fibra corta después del corte se forme en una forma de estera para preparar una estera de material preimpregnado.

60 (2-2) Método de preparación de material preimpregnado

El método de preparación del material preimpregnado de la presente invención no está limitado de manera particular, y puede adoptarse cualquier método convencional conocido. Específicamente, puede adoptarse adecuadamente un método de fusión en caliente o un método de disolvente.

65

El método de fusión en caliente es un método en el que se aplica una composición de resina sobre un papel de liberación en la forma de película delgada para formar una película de composición de resina, y la película de composición de resina se lamina sobre un material a base de fibra de refuerzo y se calienta bajo presión para impregnar la capa de material a base de fibra de refuerzo con la composición de resina.

El método de formación de la composición de resina para obtener la película de composición de resina no está limitado de manera particular, y puede utilizarse cualquier método conocido de manera convencional. En particular, la película de composición de resina se obtiene mediante colada de la composición de resina sobre un soporte como película o papel antiadherente que utiliza un extrusor de troquel, un aplicador, una recubridora de rodillo inverso, una recubridora de coma o similares. La temperatura de resina en el momento de la formación de la película de composición de resina se determina de manera apropiada según la composición y viscosidad de la composición de resina. En particular, se utiliza adecuadamente la misma condición de temperatura que la temperatura de mezcla en el método de preparación de composición de resina epoxídica mencionado anteriormente. La impregnación de la composición de resina para obtener la capa de material a base de fibra de refuerzo puede llevarse a cabo una vez, o también puede llevarse a cabo varias veces.

El método solvente es un método en el que la composición de resina epoxídica se barniza utilizando un disolvente adecuado, y la capa de material a base de fibra de refuerzo está impregnada con este barniz.

El material preimpregnado de la presente invención puede prepararse adecuadamente por un método de fusión en caliente sin utilizar un disolvente, entre estos métodos convencionales.

Cuando la capa de material a base de fibra de refuerzo está impregnada con la película de composición de resina epoxídica mediante el método de fusión en caliente, la temperatura de impregnación está preferiblemente en un intervalo de 50 a 120 °C. Cuando la temperatura de impregnación es inferior a 50°C, en algunos casos, la viscosidad de la resina epoxídica es alta, y por tanto la capa de material a base de fibra de refuerzo puede no estar suficientemente impregnada con la composición de resina. Cuando la temperatura de impregnación es superior a 120°C, en algunos casos, se produce la reacción de curado de la composición de resina epoxídica, de modo que la estabilidad de almacenamiento del material preimpregnado obtenido puede deteriorarse o pueden deteriorarse las propiedades de adaptación del mismo. La temperatura de impregnación es más preferiblemente de 60 a 110°C, y de manera particularmente preferible de 70 a 100°C.

Cuando la capa de material a base de fibra de refuerzo está impregnada con la película de composición de resina epoxídica mediante el método de fusión en caliente, la presión de impregnación se determina de manera apropiada teniendo en cuenta la viscosidad, el flujo de resina o similares de la composición de resina.

(3) Material compuesto reforzado con fibra (FRP)

El FRP puede obtenerse mediante calentamiento, prensado y curado del material preimpregnado de la presente invención en condiciones específicas. Ejemplos de los métodos de fabricación de FRP utilizando el material preimpregnado de la presente invención incluyen moldeo en autoclave, moldeo a presión, moldeo a presión interna y moldeo a presión de aire asistido por vacío.

(3-1) Método de moldeo en autoclave

Como el método para fabricar FRP de la presente invención, preferiblemente se utiliza un método de moldeo en autoclave. El método de moldeo en autoclave es un método de moldeo en el que un material preimpregnado y una bolsa de película se colocan secuencialmente en un molde inferior de un molde, el material preimpregnado se sella entre el molde inferior y la bolsa de película, y el material preimpregnado se calienta y se prensa mediante un aparato de moldeo en autoclave mientras se evacúa el espacio formado por el molde inferior y la bolsa de película. Es preferible que el calentamiento y el prensado se lleven a cabo en condiciones de moldeo de una velocidad de aumento de temperatura de 1 a 50°C/min, una presión de 0,2 a 0,7 MPa y una temperatura de 130 a 180°C, durante 10 a 30 minutos.

(3-2) Método de moldeo a presión

Como el método para fabricar el FRP de la presente invención, es preferible un método de moldeo a presión desde el punto de vista de alta productividad y alta calidad de FRP que se obtiene haciendo pleno uso de las características de la composición de resina epoxídica que constituye el material preimpregnado. La fabricación de FRP por el método de moldeo a presión se lleva a cabo mediante calentamiento y prensado del material preimpregnado de la presente invención o una preforma formada por laminación de los materiales preimpregnados de la presente invención utilizando un molde. Es preferible que el molde se caliente previamente a la temperatura de curado.

La temperatura del molde durante moldeo a presión es preferiblemente de 130 a 180°C. Cuando la temperatura de moldeo es de 130°C o superior, una reacción de curado puede provocarse suficientemente, y puede obtenerse FRP con alta productividad. Además, cuando la temperatura de moldeo es de 180°C o inferior, la viscosidad de resina no

se reduce excesivamente, y puede suprimirse el flujo excesivo, por tanto, de la resina en el molde. Como resultado, es posible suprimir el flujo de salida de la resina del molde y el serpenteo de fibras, de manera que pueda obtenerse un FRP de alta calidad.

5 La presión durante el moldeo es de 0,2 a 10 MPa. Cuando la presión es de 0,2 MPa o superior, puede obtenerse el flujo moderado de la resina, y puede prevenirse la aparición de mala apariencia y huecos. Además, dado que el material preimpregnado se adhiere suficientemente al molde, puede fabricarse un FRP que tiene una buena apariencia. Cuando la presión es de 10 MPa o inferior, la resina no fluye más de lo necesario, por lo que la mala apariencia del FRP obtenido apenas se produce. Además, dado que no se aplica carga excesiva al molde, la deformación o similar del molde apenas se produce.

(3-3) Método de moldeo a presión interna

15 Como el método para fabricar el FRP de la presente invención, también se adopta preferiblemente un método de moldeo a presión interna. El método de moldeo a presión interna es un método de moldeo en el que se coloca un material preimpregnado en el exterior de una bolsa de presión interna en forma de bolsa para obtener un laminado de material preimpregnado que tiene una bolsa de presión interna en el mismo, este laminado de material preimpregnado se coloca en un molde para sujetar, y la bolsa de presión interna se infla en el molde, de modo que el material preimpregnado está inscrito en la pared interna del molde, y se calienta y se cura en este estado.

20 Se describirá un método para fabricar FRP por el método de moldeo a presión interna. En primer lugar, los materiales preimpregnados de la presente invención se colocan en el molde superior y en el molde inferior del molde, respectivamente. A continuación, se coloca una bolsa de presión interna entre el molde superior y el molde inferior en cada uno de los que se coloca el material preimpregnado, y se sujetan el molde superior y el molde inferior. Por tanto, se obtiene un laminado de material preimpregnado que tiene la bolsa de presión interna en el mismo. Después de esto, el material preimpregnado en el molde está inscrito en la pared interna del molde inflando la bolsa de presión interna en el molde, y el molde se calienta en este estado, de ese modo calentando y curando el material preimpregnado. Después de que ha transcurrido un tiempo predeterminado, se saca un producto moldeado del molde y se retira la bolsa de presión interna para obtener FRP.

30 Desde el punto de vista de la productividad, es preferible precalentar el molde a la temperatura de curado antes de colocar el material preimpregnado.

35 El material de la bolsa de presión interna es preferiblemente un material que tiene flexibilidad y excelente resistencia al calor como nilón o caucho de silicona.

40 La temperatura en el molde durante el moldeo a presión interna es preferiblemente de 130 a 180°C. Cuando la temperatura de moldeo es de 130°C o superior, una reacción de curado puede provocarse suficientemente, y puede obtenerse FRP con alta productividad. Además, cuando la temperatura de moldeo es de 180°C o inferior, la viscosidad de resina no se reduce excesivamente, y puede suprimirse, por tanto, el flujo excesivo de la resina en el molde. Como resultado, es posible suprimir el flujo de salida de la resina del molde y el serpenteo de fibras, de manera que puede obtenerse un FRP de alta calidad.

45 La presión durante el moldeo es de 0,2 a 2 MPa. Cuando la presión es de 0,2 MPa o superior, puede obtenerse el flujo moderado de la resina, y puede prevenirse la aparición de mala apariencia y huecos. Además, dado que el material preimpregnado se adhiere suficientemente al molde, puede fabricarse un FRP que tiene una buena apariencia. Cuando la presión es de 2 MPa o inferior, una bolsa de presión interna flexible, tal como nilón y caucho de silicona apenas se rompe.

50 (3-4) Método de moldeo a presión de aire asistido por vacío

55 Como el método para fabricar el FRP de la presente invención, también se utiliza preferiblemente un método de moldeo a presión de aire asistido por vacío. El método de moldeo a presión de aire asistido por vacío es un método de moldeo en el que un material preimpregnado y una bolsa de película se colocan secuencialmente en un molde inferior de un molde, el material preimpregnado se sella entre el molde inferior, y el interior de la cavidad del molde, formado por sujeción del molde superior y el molde inferior, se presuriza con aire mientras se evacúa el espacio formado por el molde inferior y la bolsa de película, con el fin de calentar y curar el material preimpregnado.

60 Se describirá un método para fabricar FRP por el método de moldeo por presión de aire asistido por vacío. En primer lugar, el material preimpregnado de la presente invención se coloca en el molde inferior del molde. A continuación, se coloca una bolsa de película sobre el material preimpregnado, y el material preimpregnado se sella entre el molde inferior y la bolsa de película. Después de esto, el espacio formado por el molde inferior y la bolsa de película se evacuado para poner el material preimpregnado en contacto con el molde inferior. Además, el interior de la cavidad del molde, formado por la sujeción del molde superior y el molde inferior, se presuriza con aire para adherir este material preimpregnado de manera cercana al molde inferior. Este material preimpregnado se calienta y cura mediante calentamiento el material preimpregnado en este estado. Después de que ha transcurrido un tiempo predeterminado,

se saca un producto moldeado del molde y se retira la bolsa de película para así obtener FRP.

Desde el punto de vista de la productividad, es preferible que el molde inferior tenga un mecanismo de calentamiento capaz de calentar rápidamente.

5 El material de la bolsa de película es preferiblemente un material que tiene flexibilidad y excelente resistencia al calor como nilón o caucho de silicona.

10 Es preferible que la temperatura del molde sea de 20 a 50°C, y el material preimpregnado y la bolsa de película se apilen en un estado de vacío y luego se calienten a 130 a 180°C a una velocidad de aumento de temperatura de 2 a 100°C/min. Cuando la temperatura de moldeo es de 130°C o superior, una reacción de curado puede provocarse suficientemente, y puede obtenerse FRP con alta productividad. Además, cuando la temperatura de moldeo es de 180°C o inferior, la viscosidad de resina no se reduce excesivamente, de modo que el flujo excesivo de la resina en el molde puede suprimirse, y por tanto puede suprimirse el flujo de salida de la resina del molde y el serpenteo de fibras, obteniendo de ese modo un FRP de alta calidad.

15 La presión durante el moldeo es de 0,2 a 2 MPa. Cuando la presión es de 0,2 MPa o superior, puede obtenerse el flujo moderado de la resina, y puede prevenirse la aparición de mala apariencia y huecos. Además, dado que el material preimpregnado se adhiere suficientemente al molde, puede fabricarse un FRP que tiene una buena apariencia. Cuando la presión es de 2 MPa o inferior, una bolsa de presión interna flexible como nilón y caucho de silicona apenas se rompe.

20 El tiempo de curado en el método de fabricación de la presente invención es de 10 a 30 minutos, lo que es un tiempo corto comparado con el convencional. Es decir, un FRP de excelente calidad puede fabricarse con alta productividad.

25 (3-5) Método de fabricación de un material intercalado de panel reforzado con fibra de carbono

30 En el método para fabricar el material intercalado de panel reforzado con fibra de carbono de la presente invención, un laminado de núcleo de panel en el que un material preimpregnado, un núcleo de panel y un material preimpregnado se colocan secuencialmente en un molde inferior de un molde está cubierto con una bolsa de película, el material preimpregnado y el laminado de núcleo de panel se sellan entre el molde inferior y la bolsa de película, el espacio formado por el molde inferior y la bolsa de película se evacúa, y el calentamiento y el moldeo a presión se llevan a cabo mediante un autoclave.

35 Es preferible que el calentamiento y el prensado se lleven a cabo en condiciones de moldeo de una velocidad de aumento de temperatura de 1 a 50°C/min, una presión de 0,1 a 0,7 MPa y una temperatura de 130 a 180°C, durante de 10 a 30 minutos. Para mejorar la adhesión entre el núcleo de panel y el material preimpregnado, es preferible mantener un vacío entre el molde inferior y la bolsa de película desde la temperatura ambiente hasta de 80 a 100°C y luego liberar el vacío.

40 (3-6) Método de fabricación de un material intercalado de núcleo de espuma

45 En el método para fabricar el material intercalado de núcleo de espuma de la presente invención, un laminado de núcleo de espuma en el que un material preimpregnado, un núcleo de espuma y un material preimpregnado se colocan secuencialmente en un molde inferior de un molde se cubre con una bolsa de película, el material preimpregnado y el laminado de núcleo de espuma se sellan entre el molde inferior y la bolsa de película, el espacio formado por el molde inferior y la bolsa de película se evacúa, y el calentamiento y el moldeo por presión se llevan a cabo mediante un autoclave.

50 Las condiciones durante el moldeo son las mismas que aquellas en el método para fabricar el material intercalado de panel reforzado con fibra de carbono.

55 Según el método de fabricación descrito anteriormente de la presente invención, es posible suprimir la aparición de defectos en el molde durante el moldeo. Además, es posible obtener un FRP de alta calidad, en el que se suprime la mala apariencia, el pobre rendimiento y similares, con alta productividad.

Ejemplos

60 A continuación, en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos. A continuación, se describen los componentes y métodos de ensayo utilizados en los presentes ejemplos y ejemplos comparativos.

(Fibra de carbono)

65 • "Tenax (marca registrada)" HTS 40-12 K: (hebra de fibra de carbono, resistencia a la tracción 4,2 GPa, módulo elástico de tracción 240 GPa, fabricado por Toho Tenax Co., Ltd.)

- “Tenax (marca registrada)” W-3101: (material textil de ligamento tafetán de fibra de carbono, fabricado por Toho Tenax Co., Ltd.)
- 5 (Resina epoxídica)
 - “jER (marca registrada)” 154: (resina epoxídica de tipo novolaca de fenol semisólida, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation)
- 10 • “jER (marca registrada)” 828: (resina epoxídica de tipo bisfenol A líquida, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation)
 - “jER (marca registrada)” 834: (resina epoxídica de tipo bisfenol A líquida, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation)
- 15 • “jER (marca registrada)” 604: (resina epoxídica de tipo tetraglicidildiaminodifenilmetano, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation)
 - “jER (marca registrada)” 630: (resina epoxídica de tipo p-aminofenol, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation)
- 20 • “Epotote (marca registrada)” 704: (resina epoxídica de tipo novolaca de cresol, fabricada por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.)
 - (Partícula de espesamiento)
- 25 • “Zefiac (marca registrada)” F320: (polímero de metacrilato de alquilo), grado de polimerización promedio 30.000, fabricado por Aica Kogyo Co., Ltd.)
 - “Zefiac (marca registrada)” F325: (polímero de metacrilato de alquilo), grado de polimerización promedio 4.000, fabricado por Aica Kogyo Co., Ltd.)
- 30 (Agente de curado)
 - Dicy 7: (diciandiamida, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)
- 35 • “Omicure (marca registrada)” 24: (2,4'-tolueno bis(3,3-dimetilurea), fabricado por PTI Japan Corporation)
 - “Omicure (marca registrada)” 52: (4,4'-metileno bis(difenildimetilurea), fabricado por PTI Japan Corporation)
- 40 • DCMU-99: (3,4-diclorofenil-1,1-dimetilurea, fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.)
 - 4,4'-DDS: 4,4'-diaminodifenilsulfona (agente de curado a base de amino aromático, fabricado por Wakayama Seika Corporation)
- 45 (Resina termoplástica)
 - “Ultrazone (marca registrada)” E2020P: poliétersulfona, fabricado por BASF Corporation, peso molecular promedio en peso 32.000, pulverizado para tener un tamaño de partícula promedio de 10 µm mediante un método de difracción láser y utilizado.
- 50 • “Ultem (marca registrada)” 1000: poliéterimida, fabricado por SABIC Innovative Plastics Co., Ltd.
 - PA 12: (Poliamida 12, diámetro de partícula promedio 20 µm, fabricado por Daicel-Evonik Ltd.)
- 55 • PA 1010: (Poliamida 1010, diámetro de partícula promedio 20 µm, fabricado por Daicel-Evonik Ltd.)
 - Grilamida TR-55: (poliamida amorfa, tamaño de partícula promedio 20 µm, fabricado por EMS-CHEMIE (Japón) Ltd.)
- (Otros)
 - “Zefiac (marca registrada)” F351: (copolímero acrílico estructurado de carcasa y núcleo, fabricado por Aica Kogyo Co., Ltd.)
- 60 (Retardante de la llama)
 - Sal de aluminio de ácido dialquilsfosfínico (fabricada por Clariant (Japón) K.K., nombre comercial: OP-930, contenido
- 65

ES 2 776 799 T3

de fósforo: 23%, sólido, temperatura de descomposición: 300°C o superior)

• Hidróxido de aluminio (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre comercial: C-301, sólido) • Éster de fosfato condensado (fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., nombre comercial: PX-200, contenido de fósforo sólido: 23%, punto de fusión: 92°C)

(Núcleo de panel)

• Panel de vidrio HRP 3/16-4.0 (espesor 25,4 mm, fabricado por Showa Aircraft Industry Co., Ltd.)

(Núcleo de espuma)

• "ROHACELL (marca registrada)" 110IG (espesor 10 mm, fabricado por Evonik Corporation)

(Ejemplos 1 a 15, ejemplos comparativos 1 a 6)

(1) Preparación de composición de resina epoxídica

Una cantidad predeterminada de resina epoxídica [A] y resina termoplástica [D] que va a disolverse en la resina epoxídica [A] se colocaron en un amasador en la proporción descrita en la tabla 1 o 2, y la mezcla se calentó a 150°C al amasar la mezcla para disolver completamente los componentes sólidos. Después de esto, la temperatura se redujo a 60°C al amasar, y partículas de espesamiento [B], agente de curado [C], resina termoplástica [D], y similares se añadieron en la proporción descrita en la tabla 1 o 2 y se agitaron durante 30 minutos para dispersarse uniformemente, para obtener una composición de resina epoxídica.

(2) Medición de tiempo de gelificación de composición de resina epoxídica

Se prepararon como muestra 3 g de la composición de resina epoxídica y se midió el tiempo de gelificación de la composición de resina epoxídica a una temperatura de 130°C que usa un aparato Curastometer IIF-120 (fabricado por JSR Trading Co., Ltd.) para rastrear el curado de una resina.

(3) Evaluación de la viscosidad de la mezcla resina epoxídica y composición de resina epoxídica

Se utilizó un reómetro ARES-RDA fabricado por Rheometrics Co., Ltd.. El espesor de la resina entre placas paralelas que tiene un diámetro de 25 mm se estableció en 0,5 mm. La viscosidad se midió hasta 180°C a una velocidad de aumento de temperatura de 2°C/min en la condición de una velocidad angular de 10 radianes/segundo. La temperatura de iniciación de espesamiento (T1), la temperatura de finalización de espesamiento (T2), la temperatura de iniciación de curado (T3) y la viscosidad (η_2) a la temperatura de finalización de espesamiento se midieron utilizando la curva de temperatura-viscosidad obtenida.

(4) Preparación de material preimpregnado

(4-1) Preparación de material preimpregnado unidireccional

Se preparó un material preimpregnado unidireccional tal como sigue. La composición de resina epoxídica obtenida anteriormente se aplicó sobre un papel de liberación utilizando una recubridora de rodillo inverso para preparar una película de resina que tiene un peso de base de 50 g/m². A continuación, se alinearon fibras de carbono en una dirección de manera que la masa de fibra por unidad de área fue de 190 g/m², para preparar una capa de material a base de fibra de refuerzo en forma de hoja. Las películas de resina se apilaron en ambos lados de la capa de material a base de fibra de refuerzo, y se calentaron y presionaron en las condiciones de una temperatura de 95°C y una presión de 0,2 MPa, para preparar un material preimpregnado unidireccional que tiene un contenido de fibra de carbono del 65% en masa.

(4-2) Preparación de material preimpregnado de material textil

Se preparó un material preimpregnado de material textil tal como sigue. La composición de resina epoxídica obtenida anteriormente se aplicó sobre un papel de liberación utilizando una recubridora de rodillo inverso para preparar una película de resina que tiene un peso de base de 65 g/m². A continuación, las películas de resina se apilaron en ambos lados de un material textil W-3101 (masa de fibra 197 g/m²), y se calentaron y presionaron en las condiciones de una temperatura de 95°C y una presión de 0,2 MPa, para preparar un material preimpregnado de material textil que tiene un contenido de fibra de carbono del 60% en masa.

(5) Medición de temperatura de transición vítrea

Un laminado obtenido por laminación de diez materiales preimpregnados unidireccionales en la dirección de [0°] se colocó en una bolsa, se calentó a 150°C durante 30 minutos en el autoclave a una velocidad de aumento de

temperatura de 2°C/min, y se curó para producir una placa moldeada (material compuesto reforzado con fibra de carbono). Durante este tiempo, el interior del autoclave se presurizó a 0,7 MPa, y el interior de la bolsa se mantuvo al vacío.

5 La temperatura de transición vítrea del material compuesto reforzado con fibra de carbono se midió según el método SACMA 18R-94. La placa moldeada anterior se procesó para obtener una pieza de prueba que tiene una longitud (dirección de fibra) de 55 mm y una anchura de 12 mm, y el módulo elástico de almacenamiento G' de la pieza de prueba de 30°C a la región elástica de caucho se midió utilizando un reómetro ARES-RDA fabricado por Rheometrics Co., Ltd. en las condiciones de una frecuencia de medición de 1 Hz, una velocidad de aumento de temperatura de 5°C /min y un esfuerzo de tensión del 0,01%, con la distancia entre los mandriles establecida en 45 mm. Se representó gráficamente el logaritmo de G' con respecto a la temperatura, y la temperatura determinada desde el punto de intersección de la línea recta aproximada del área plana del logaritmo de G' y la línea recta aproximada del área donde se hizo pasar G' se registró como temperatura de transición vítrea (T_g).

15 (6) Medición de resistencia a compresión después del impacto (CAI)

Doce laminados obtenidos superponiendo tres conjuntos de cuatro materiales preimpregnados unidireccionales laminados en la dirección de $[+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]$, y doce laminados obtenidos superponiendo tres conjuntos de cuatro materiales preimpregnados unidireccionales laminados en la dirección de $[90^\circ/-45^\circ/0^\circ/+45^\circ]$ se apilaron de manera que las direcciones de 90° se unen para obtener un total de 24 laminados. Estos laminados se pusieron en una bolsa, se calentaron a 150°C durante 30 minutos en el autoclave a una velocidad de aumento de temperatura de 2°C/min, y se curaron para producir una placa moldeada (material compuesto reforzado con fibra de carbono). Durante este tiempo, el interior del autoclave se presurizó a 0,7 MPa, y el interior de la bolsa se mantuvo al vacío.

25 Se cortó una pieza de prueba de la placa moldeada obtenida, se aplicó un impacto de peso de caída de 30 J al centro de esta pieza de prueba, y luego se midió la resistencia a compresión de la pieza de prueba después del impacto según el método de prueba de Airbus Industries AITM 1.0010.

30 (7) Medición de resistencia perpendicular al plano de laminación del elemento intercalado de panel

Un laminado obtenido laminando dos materiales preimpregnados de material textil en la dirección $[0^\circ/90^\circ]$ se laminó en la parte superior y la parte inferior de un núcleo de panel para obtener un laminado de núcleo de panel. Este laminado de núcleo de panel se colocó en una bolsa, se calentó a 150°C durante 30 minutos en el autoclave a una velocidad de aumento de temperatura de 2°C/min, y se curó para producir una placa moldeada (material compuesto reforzado con fibra de carbono). Hasta 80°C, el interior del autoclave se presurizó a 0,3 MPa, el interior de la bolsa se mantuvo al vacío y luego se liberó el vacío. Por tanto, se obtuvo un panel intercalado de panel.

Se recortó una pieza de prueba que tiene una longitud de 50 mm y una anchura de 50 mm del panel intercalado de panel obtenido, y se unió un bloque de aluminio que tiene una longitud de 50 mm y una anchura de 50 mm a las superficies superior e inferior de la pieza de prueba con un adhesivo epoxídico. Después del curado del adhesivo, se realizó una prueba de tracción en la dirección vertical (dirección de espesor) del panel intercalado de panel a una velocidad de tracción de 0,5 mm/min según ASTM C 273 para medir la resistencia perpendicular al plano de laminación del panel intercalado de panel.

45 (8) Determinación de formación de junta de panel intercalado de panel

La adhesión entre un núcleo de panel y un material compuesto reforzado con fibra de carbono se evaluó observando la sección del panel intercalado de panel obtenido anteriormente. La evaluación se realizó observando la longitud de dirección en el plano de la junta formada en el punto de unión entre el núcleo de panel y el material compuesto de fibra de carbono. La figura 2 es una vista en sección de un panel intercalado de panel en el que se unen un núcleo de panel y un material compuesto de fibra de carbono. En la figura 2, el número de referencia 50 representa un panel intercalado de panel, 51 representa un núcleo de panel y 53 representa un material compuesto de fibra de carbono. Además, 55 representa una junta formada en un punto de contacto entre el núcleo de panel 51 y el material compuesto de fibra de carbono 53. Se midió la longitud 57 de la junta 55 en la dirección en el plano.

55 Determinación de la formación de junta

○ : buena: longitud promedio de junta 0,4 mm o más

60 △ : ligeramente buena: longitud promedio de junta 0,2 mm o más e inferior a 0,4 mm

× : pobre: longitud promedio de junta inferior a 0,2 mm

65 (9) Método para fabricar material compuesto de núcleo de espuma

Un laminado obtenido laminando cuatro materiales preimpregnados de material textil en la dirección $[0^\circ/90^\circ]$ se laminó

sobre la parte superior y la parte inferior de un núcleo de espuma (ROHACELL 110IG) para obtener un laminado de núcleo de espuma. Este laminado de núcleo de espuma se colocó en el interior de una bolsa, se calentó a 150°C durante 30 minutos en el autoclave a una velocidad de aumento de temperatura de 2°C/min, y se curó para producir una placa moldeada (material compuesto reforzado con fibra de carbono). Durante este tiempo, el interior del autoclave se presurizó a 0,3 MPa, y el interior de la bolsa se mantuvo al vacío. La placa moldeada obtenida fue un buen producto moldeado con pocos huecos superficiales.

(10) Ensayo de combustión UL-94V (placa de material compuesto de fibra de carbono)

10 Los cuatro materiales preimpregnados unidireccionales anteriores se laminaron en la dirección de [0°/90°/90°/0°] para obtener un laminado. Este laminado se colocó en una bolsa, se calentó a 150°C durante 30 minutos en el autoclave a una velocidad de aumento de temperatura de 2°C/min, y se curó para producir una placa moldeada (material compuesto reforzado con fibra de carbono).

15 El material compuesto de fibra de carbono obtenido que tiene un espesor de 0,8 mm se procesó para obtener una pieza de ensayo (longitud 127 mm x anchura 12,7 mm), y se llevó a cabo una prueba de combustión según normas UL-94V utilizando una máquina de ensayo de combustión fabricada por Suga Test Instruments Co., Ltd. Se registraron el tiempo de combustión más largo (máximo) [segundos] entre los tiempos de combustión de respectivas piezas de prueba, el tiempo total de combustión [s] y los resultados de determinación [V-0, V-1, V-2 y fallo]. Los resultados se muestran en tablas a continuación.

20

(Tabla 1)

	Ejemplos										Ejemplos comparativos					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	
Resina epoxídica [A]		20	20	25	20	40	20	20		45	40	20	20	20	20	35
	JER 828															
	JER 834							40								
	JER 604	80	80	75	50	60	60	60	40	45	60	80	80	80	80	65
	JER 630				30			20								
Resina termoplástica [D] disuelta en resina epoxídica	JER 154					20										
	Epotote 704							20	10							
	PES (E2020P)	6	6	8	12	10	6		5	5	5	6	6	6	3	
Partículas de espesamiento [B]	PEI (Ultem 1000)		10			10										
	Zefiac F320	6	7	10		8	8	10	10	6	8			2	15	
	Zefiac F325				7											
Partículas de resina termoplástica [D]	PES (E2020P)															
	PA12				24			10					25			
	PA1010			25		25	15									
	TR55	20	25			22			20	20	20	20		20	10	
	Dicy 7	5	5	6	5	6	6	5	5	5	2	6	6	5	5	5
Agente de curado [C]	Omicure 24	6			6	6		6	6				5	5	5	5
	Omicure 52		6											6		
	DCMU-99			6			5									
	4, 4' -DDS									3						
Otros aditivos																
Zefiac F351													12			
Temperatura de iniciación de espesamiento (T1) (°C)		100	100	99	82	97	98	98	95	95	97	Ninguno	Ninguno	110	100	100
		115	115	115	95	112	112	113	110	110	112	Ninguno	Ninguno	165	115	115
		108	112	112	108	106	113	108	108	108	115	110	110	112	114	114
		40	55	100	25	60	58	105	110	45	60	0,2	0,2	1	4	330
Tiempo de gelificación (130 °C) (min)	3	3,3	4	3	2,8	4	3	3	3	6	3,2	3,2	3,3	3,4	3,4	
Temperatura de transición vítrea (°C)		192	190	187	193	165	174	191	161	163	170	191	189	190	190	175
	CAI (MPa)	250	285	295	240	295	300	305	150	275	285	220	180	190	220	200
Resistencia perpendicular al plano de laminación de intercalado de panel (MPa)		4,0	4,2	4,2	4,0	4,1	4,3	4,0	3,9	4,2	4,1	2,5	2,0	2,0	2,3	2,0
	Formación de junta	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	x	x	x	x

(Tabla 2)

	Ejemplos					Ejemplos comparativos	
	11	12	13	14	15		
Resina epoxídica [A]	JER 828	20	40	45	35	40	6
	JER 834						35
	JER 604	80	60	45	65	60	65
	JER 630						
	JER 154						
	Epotote 704		10				
Resina termoplástica [D] disuelta en resina epoxídica	PES (E2020P)	10	7	10	10	10	10
	PEI (Ultem 1000)	10					
Partículas de espesamiento [B]	zefiac F320	7	8	6	8	7	6
	zefiac F325						
Partículas de resina termoplástica [D]	PES (E2020P)	18	20	15		10	10
	PEI (Ultem 1000)				10		
Agente de curado [C]	Dicy 7	5	6	5	5		5
	Omicure 24	7	6	6	6		6
Otros aditivos	Hidróxido de aluminio: C-301					10	
Retardante de llama	Exolit OP 930	8	8	12	8	6	
	PX-200						25
Temperatura de iniciación de espesamiento (T1) (°C)		100	97	100	97	98	97
Temperatura de finalización de espesamiento (T2) (°C)		114	112	110	113	112	113
Temperatura de iniciación de curado (T3) (°C)		112	112	116	112	110	112
Viscosidad en el momento de finalización de espesamiento (η_2) (Pa · s)		70	60	50	55	45	1
Tiempo de gelificación (130 °C) (min)		4	4,5	5	4,5	3,5	5
Temperatura de transición vítrea (°C)		190	163	161	163	162	132
Formación de junta		O	O	O	O	O	X
Evaluación de retardancia de llama de placa de CFRP	máx (segundo)	3	5	4	5	5	6
	Total (segundo)	11	15	18	15	18	25
UL-94	Determinación	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina epoxídica, que comprende al menos:

5 componente [A]; de 3 a 20 partes en masa de componente [B] con respecto a 100 partes en masa del componente [A]; y de 6 a 20 partes en masa de componente [C] con respecto a 100 partes en masa del componente [A],

10 en la que una viscosidad a 50°C es de 50 a 1000 Pa·s, según se mide en la descripción el componente [B] disperso en el componente [A], la mezcla de componente [A] y componente [B] es una mezcla que inicia el espesamiento a temperatura (T1) y completa el espesamiento a temperatura (T2) cuando la temperatura aumenta a 2°C/min, siendo la temperatura (T1) de 80 a 110°C, y satisfaciendo la temperatura (T1) y la temperatura (T2) una relación de la fórmula siguiente (1)

15
$$5^{\circ}\text{C} \leq (T2 - T1) \leq 20^{\circ}\text{C} \dots (1), \text{ y}$$

la mezcla de componente [A] y componente [C] es una mezcla que inicia el curado a temperatura (T3) cuando la temperatura aumenta a 2°C/min, y satisfaciendo la temperatura (T1) y la temperatura (T3) una relación de la fórmula siguiente (2)

20
$$5^{\circ}\text{C} \leq (T3 - T1) \leq 80^{\circ}\text{C} \dots (2)$$

componente [A]: resina epoxídica que contiene al menos una resina epoxídica que tiene una estructura de glicidilamina

25 componente [B]: partículas de espesamiento, que es un polímero que incluye una o más unidades de polimerización seleccionadas del grupo que consiste en un compuesto a base de éster de ácido metacrílico, un compuesto a base de éster de ácido acrílico y un compuesto a base de vinilo, y se hinchan en la resina epoxídica [A] mediante calentamiento

30 componente [C]: agente de curado que contiene al menos diciandiamida.

2. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, en la que la viscosidad (η_2) de la composición de resina epoxídica a la temperatura (T2) es de 5 a 300 Pa·s, según se mide en la descripción.

35 3. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, en la que el componente [C] contiene diciandiamida y un compuesto de urea.

40 4. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, que comprende además un componente [D], en la que al menos una parte del componente [D] se disuelve en el componente [A].

Componente [D]: resina termoplástica.

45 5. Composición de resina epoxídica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la proporción de mezclado del componente [D] es de 5 a 35 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [A].

50 6. Composición de resina epoxídica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente [A] contiene del 40 al 85 % en masa de una resina epoxídica de tipo glicidilamina.

7. Composición de resina epoxídica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la temperatura de transición vítrea de un producto moldeado obtenido mediante calentamiento y curado a 180°C durante 10 minutos es de 160°C o superior, según se mide en la descripción.

55 8. Material preimpregnado, que comprende:

un material a base de fibra de refuerzo hecho de fibra de carbono; y

60 la composición de resina epoxídica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

en el que el material preimpregnado se forma impregnando el material a base de fibra de refuerzo con una parte o la totalidad de la composición de resina epoxídica.

65 9. Material preimpregnado según la reivindicación 8, en el que el material a base de fibra de refuerzo es una estera formada por fibras cortas que tienen una longitud de fibra de 5 a 100 mm.

10. Método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra de carbono, que comprende: calentar y presionar el material preimpregnado según la reivindicación 9 en un molde a una temperatura de 130 a 180°C y una presión de 0,2 a 10 MPa durante 10 a 30 minutos.
- 5
11. Método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra de carbono, que comprende:
- laminar los materiales preimpregnados según la reivindicación 9 en ambos lados de un núcleo de panal para obtener un laminado de núcleo de panal que tiene un núcleo de panal en el mismo;
- 10
- apilar secuencialmente el laminado de núcleo de panal y una bolsa de película en un molde para sellar el laminado de núcleo de panal entre el molde y la bolsa de película; y
- 15
- evacuar un espacio formado entre el molde y la bolsa de película y calentar y presionar el laminado de núcleo de panal a una velocidad de aumento de temperatura de 1 a 50°C/min, una presión de 0,1 a 0,7 MPa y una temperatura de 130 a 180°C durante 10 a 30 minutos.
12. Método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra de carbono, que comprende:
- 20
- laminar los materiales preimpregnados según la reivindicación 8 en ambos lados de un núcleo de espuma para obtener un laminado de núcleo de espuma que tiene un núcleo de espuma en el mismo;
- 25
- apilar secuencialmente el laminado de núcleo de espuma y una bolsa de película en un molde para sellar el laminado de núcleo de espuma entre el molde y la bolsa de película; y
- evacuar un espacio formado entre el molde y la bolsa de película y calentar y presionar el laminado de núcleo de espuma a una velocidad de aumento de temperatura de 1 a 50°C/min, una presión de 0,1 a 0,7 MPa y una temperatura de 130 a 180°C durante 10 a 30 minutos.

FIG. 1

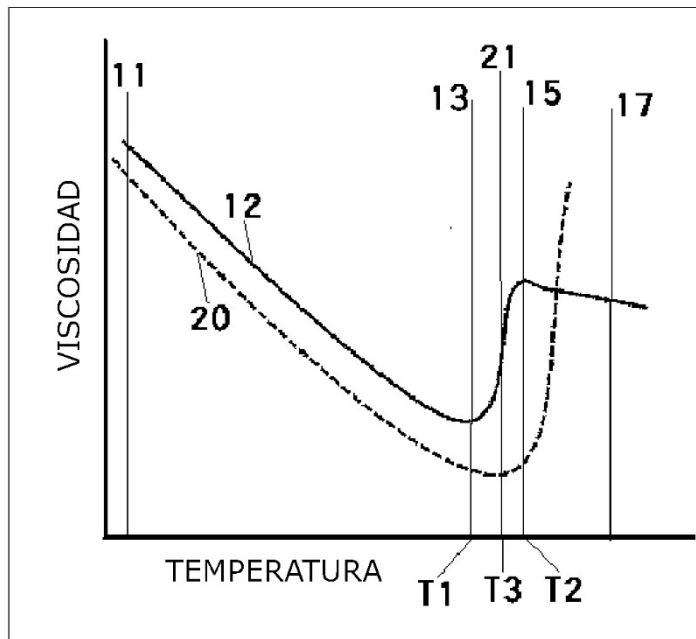


FIG. 2

