

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 879**

51 Int. Cl.:

C08L 79/08 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2008 PCT/JP2008/050938**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2008 WO08120484**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2008 E 08703767 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 2130856**

54 Título: **Preimpregnado reforzado con fibras y materiales compuestos elaborados a partir del mismo**

30 Prioridad:

29.03.2007 JP 2007087481

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

06.08.2020

73 Titular/es:

**TEIJIN LIMITED (100.0%)
2-4, Nakanoshima 3-chome, Kita-ku, Osaka-shi
Osaka, JP**

72 Inventor/es:

**KANEKO, TORU y
SANAI, SHUSUKE**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 777 879 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

Preimpregnado reforzado con fibras y materiales compuestos elaborados a partir del mismo

5 Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un preimpregnado reforzado con fibras y a un material compuesto obtenido a partir del mismo, y más particularmente a un preimpregnado reforzado con fibras al que se imparten excelentes propiedades de resistencia a la oxidación térmica, resistencia a solventes, etc. sin dañar la resistencia térmica de una resina de bismaleimida aromática usada como componente principal de una resina de matriz, y un material compuesto que usa el preimpregnado.

Antecedentes de la técnica

15 Los materiales compuestos reforzados con fibras hacen el mejor uso de las características de excelente resistencia específica y elasticidad específica y se aplican ampliamente a aplicaciones como artículos para la aviación/espacio. Convencionalmente, las resinas de epoxi se usan principalmente como una resina de matriz; sin embargo, la resina de epoxi sufre el problema de no poder satisfacer suficientemente el requisito de resistencia térmica contra 200° C o más. Por otro lado, aunque las poliimididas conocidas como resina de alta temperatura son excelentes en resistencia térmica, provocan un problema en la formabilidad y, por tanto, su uso práctico para una resina de matriz está por detrás.

20 En estas situaciones, se presta atención a las resinas de bismaleimida, como las resinas a base de bismaleimida aromáticas, excelentes en equilibrio entre la resistencia térmica y la capacidad de moldeo, como una resina de matriz para materiales compuestos reforzados con fibras, como fibras de carbono. Sin embargo, las resinas de bismaleimida tienen el defecto de baja dureza y, por lo tanto, sus aplicaciones son considerablemente limitadas. Aunque se ha propuesto un método para mezclar un componente de caucho o una resina termoplástica y un método para copolimerizar otros monómeros como un método para mejorar este defecto de las resinas de bismaleimida, la resina ha creado problemas como que la mejora de la dureza es insuficiente en comparación con una disminución grande en las propiedades físicas como la resistencia térmica.

25 Por ejemplo, la Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 3-197559 (Documento de patente 1) divulga un preimpregnado excelente en propiedades de resistencia al impacto que incluye una resina a base de bismaleimida aromática, alqueniilfenol o un comonomero que contiene un grupo alqueniilfenoxi y una resina de poliimida termoplástica soluble. Sin embargo, se ha comprobado que las propiedades de resistencia a la oxidación térmica y las características de resistencia a los solventes (MEK) de un material compuesto reforzado con fibras son insuficientes en la composición de resina divulgada.

30 Además, la Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 8-127663 (Documento de patente 2) divulga un preimpregnado excelente en propiedades de resistencia al impacto que incluye una resina a base de maleimida polifuncional al 50% en peso que está presente como un sólido, alqueniilfenol y/o un compuesto de éter de alqueniilfenol y un material moldeado de resina termoplástica, en el que el material moldeado de resina termoplástica no se disuelve en la composición de resina y está presente en la superficie del preimpregnado. Sin embargo, es evidente que la temperatura de transición vítrea y las propiedades de resistencia a la oxidación térmica de un material compuesto reforzado con fibras son insuficientes en la composición de resina divulgada.

Documento de patente 1: Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 3-197559

Documento de patente 2: Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 8-127663

35 La JP 2000 500794 A describe polímeros termoendurecibles para aplicaciones de compuestos y adhesivos. LA JPH 01 319513 A describe mezclas curables.

Divulgación de la invención [0006]

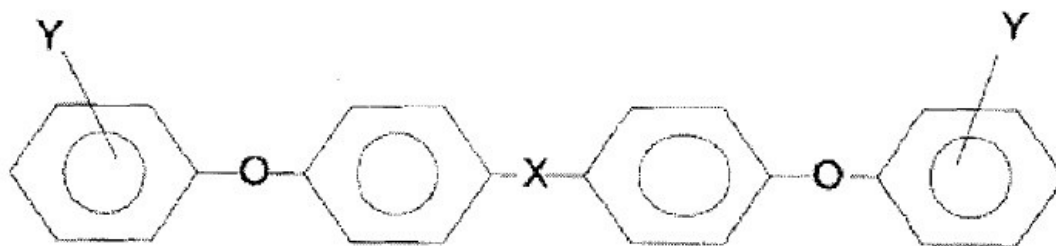
40 Los presentes inventores han descubierto que el uso de una composición de resina que incluye una cierta resina de bismaleimida específica, un compuesto de éter de alqueniilfenol específico y una resina termoplástica soluble hace posible mejorar efectivamente las propiedades de resistencia a la oxidación térmica, resistencia a solventes y similares sin dañar la resistencia a la temperatura de una resina de bismaleimida. Además, se descubrió que esta composición de resina a base de resina de bismaleimida es excelente para un preimpregnado reforzado con fibras y un material compuesto.

45 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un preimpregnado reforzado con fibras y un material compuesto que se usan como componentes principales de una resina de matriz y a los que se imparten excelentes propiedades de resistencia a la oxidación térmica, resistencia a solventes y similares sin dañar la resistencia a la temperatura que es característica de una resina de bismaleimida aromática.

La presente invención proporciona un preimpregnado elaborado impregnando una composición de resina en un material de refuerzo de fibras, como se define en la reivindicación 1. Otro aspecto de la presente invención es un material compuesto que tiene una temperatura de transición vítrea de 260 a 350° C que se obtiene curando con calor este preimpregnado, como se define en la reivindicación 8.

También se divulga en la presente un preimpregnado elaborado impregnando una composición de resina en un material de refuerzo de fibras, la composición de resina incluyendo de 50 a 60 partes en peso de una bismaleimida aromática (A), de 30 a 40 partes en peso de un compuesto de éter de alquencilfenol (B) expresado por la fórmula (1) siguiente, de 5 a 15 partes en peso de un comonomero aromático de alquencileno (C), y del 1 al 10% en peso de una resina termoplástica (D) soluble en (B) o (C) en base a la cantidad total de (A), (B) y (C), en donde la bismaleimida aromática (A) anterior incluye un 90% en peso o más de difenilmetano de bismaleimida. Además, también se divulga un material compuesto que tiene una temperatura de transición vítrea de 260 a 350° C que se obtiene curando con calor este preimpregnado.

[Producto Químico 1]



(Fórmula 1)

En la fórmula 1, X representa CO, CH₂ o C(CH₃)₂ e Y representa el mismo grupo alquencileno o mutuamente diferentes.

Un preimpregnado y un material compuesto que tiene como resina de matriz una composición de resina que incluye una resina de bismaleimida aromática de la presente invención tiene excelentes propiedades de resistencia a la oxidación térmica, resistencia a solventes y similares sin dañar la excelente resistencia térmica de la resina de matriz. Por lo tanto, un preimpregnado y un material compuesto de la presente invención pueden usarse adecuadamente para materiales estructurales para aeronaves y similares.

En la presente invención, la adición de un compuesto de éter de alquencilfenol (B) es indispensable para que el material compuesto resultante pueda mostrar y mantener propiedades de resistencia a la oxidación térmica de 260° C o más (temperatura de transición vítrea, y similares). Además, si hay una bismaleimida distinta de la bismaleimida difenilmetano en una cantidad superior al 10% en peso en un componente de bismaleimida aromática (A), la resistencia a solventes (determinada por las propiedades de resistencia a MEK) empeora. Adicionalmente, a menos que se añada una resina termoplástica (D) soluble en el componente (B) o componente (C) en una cantidad del 1% en peso o más, preferiblemente el 2% en peso o más, en base a la cantidad total de componentes (A), (B) y (C), es probable que se produzcan grietas. La adición que excede el 10% en peso aumenta la viscosidad de la composición de resina y provoca el problema de dañar las propiedades de pegajosidad de un preimpregnado que usa esta composición de resina, y por lo tanto es adecuada una adición del 1 al 10% en peso.

Un material compuesto de la presente invención tiene el rendimiento de llevar 800 horas o más hasta que el peso disminuye en un 2% en la medición de la disminución de peso a 260° C. Además, la retención en el módulo de cizallamiento en el plano de un material compuesto reforzado con fibras de carbono de la presente invención en una inmersión de 6 días es del 90% o más, un rendimiento excelente, en su medición del módulo de cizallamiento en el plano después de su inmersión en un solvente de MEK.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

Una composición de resina usada en la presente invención comprende de 50 a 60 partes en peso de una bismaleimida aromática (A), de 30 a 40 partes en peso de 4,4'-bis-(alquencilfenoxi)-benzofenona (B), de 5 a 15 partes

en peso de un comonomero aromático de alqueno (C) y del 1 al 10% en peso de una poliéter imida o una poliimida que contiene el residuo de fenilindano o una mezcla de estos (D) en base a la cantidad total de (A), (B) y (C), en donde la bismaleimida aromática (A) anterior incluye un 90% en peso o más de 4,4'-bismaleimida difenilmetano o 3,3'-bismaleimida difenilmetano.

5 La proporción de (A) a (B) a (C) de la composición de resina anterior es de 50 a 60 partes en peso: 30 a 40 partes en peso: 5 a 15 partes en peso, preferiblemente de 50 a 55 partes en peso: 32 a 38 partes en peso: 10 a 15 partes en peso. (D) es de 1 a 10 partes en peso, preferiblemente de 2 a 8 partes en peso, en base a 100 partes en peso de la cantidad total de (A), (B) y (C). A la composición de resina anterior se le pueden añadir opcionalmente
10 varios aditivos bien conocidos dentro del alcance de no perder el objeto y las ventajas de la presente invención.

15 Un preimpregnado de la presente invención se elabora impregnando la composición de resina anterior en un material de refuerzo de fibras. El material de refuerzo de fibras no está particularmente limitado y los ejemplos específicos incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de boro, fibras de sílice, y similares. Estas fibras pueden ser cualquiera de fibras continuas y fibras discontinuas. Estos materiales de refuerzo de fibras pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. Cuando se usa una fibra de carbono como material de refuerzo de fibra, el efecto es particularmente notable en la presente invención.

20 Puede obtenerse una bismaleimida aromática del componente (A) de la presente invención mediante un método bien conocido en el que una diamina aromática correspondiente reacciona con anhídrido maleico. Una bismaleimida aromática es preferiblemente soluble en un compuesto de éter de alquenoilfenol del componente (B) como se define en la reivindicación 1, particularmente 4,4'-bis(-o-propenilfenoxi)-benzofenona.

25 Las bismaleimidias aromáticas pueden incluir específicamente 4,4'-bismaleimida difenilmetano, 3,3'-bismaleimida difenilmetano, m-fenilenbismaleimida, 4-metil-1,3-fenilenbismaleimida, p-fenilenbismaleimida, m-toluenilbismaleimida y similares. Se prefieren particularmente 4,4'-bismaleimida difenilmetano, 3,31-bismaleimida difenilmetano, o mezclas de los mismos. Cuando se usan estos, se obtienen productos excelentes en resistencia térmica para resina y propiedades resistentes a solventes después del curado.

30 En la presente invención, la bismaleimida aromática (A) anterior necesita incluir un 90% en peso o más de bismaleimida difenilmetano. Si hay una bismaleimida distinta de bismaleimida difenilmetano en una cantidad superior al 10% en peso en el componente (A), la resistencia al solvente (determinada por las propiedades de resistencia a MEK) empeora, por lo que el caso no es adecuado. En particular, el contenido de bismaleimida difenilmetano en toda la composición de resina está preferiblemente en el intervalo del 40 al 50% en peso.
35

40 Un compuesto de éter de alquenoilfenol del componente (B) de la presente divulgación se expresa mediante la fórmula (1) anterior. En la fórmula (1), X es CO, CH₂ o C(CH₃)₂, e Y son grupos alquenoilo iguales o mutuamente diferentes como grupos vinilo, grupos 1-propenilo y grupos 2-propenilo. En un aspecto de la invención, X es CO, y el grupo alquenoilo es preferiblemente un grupo 1-propenilo, un grupo 2-propenilo o una mezcla de los mismos. El componente (B) puede ser un único componente o una mezcla de componentes. En la presente invención, el compuesto B es específicamente una 4,4'-bis(-alquenoilfenoxi)-benzofenona. De estas, se prefiere la 4,4'-bis(-o-propenilfenoxi)-benzofenona debido a su alto punto de transición vítrea después del curado y alta resistencia a la oxidación térmica a 260° C.

45 El compuesto de éter de alquenoilfenol anterior es uno bien conocido o un compuesto que puede producirse mediante un método bien conocido. Por ejemplo, la 4,4'-bis(-o-propenilfenoxi)-benzofenona está disponible comercialmente de Degussa Corporation como "CompimideTM-123" (nombre comercial de Degussa Corp.).

50 Los comonomeros aromáticos de alquenoilo del componente (C) de la presente invención pueden incluir estireno, 1,4-divinilbenceno, un monómero de dialil ftalato, isocianurato de trialilo, triacrilato de glicerilo y similares. De estos, se prefieren un monómero de ftalato de dialilo e isocianurato de trialilo desde el punto de vista de bajas viscosidades, y resistencia térmica de la resina y propiedades resistentes a los solventes después del curado.

55 Las resinas termoplásticas del componente (D) de la presente divulgación pueden incluir polieterimidias, polietersulfonas, polisulfonas, poliimidias que contienen un residuo de fenilindano, y similares. De estos, se prefieren las polieterimidias y las poliimidias solubles que contienen los residuos de BTDA y 5(6)-amino-1-(4'-aminofenil)-1,3,3-trimetilindano en la unidad de repetición. Un ejemplo de poliimidias solubles que contienen los residuos de BTDA y 5(6)-amino-1-(4'-aminofenil)-1,3,3-trimetilindano en la unidad de repetición puede incluir "Matrimide5218" disponible de Huntsman Corp. Además, un ejemplo de polieterimidias puede incluir "Ultem" (nombre comercial de GE Corp.)
60 disponible de GE Corp. Las polieterimidias incluyen preferiblemente una polieterimida que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 50.000.

65 Las partículas de poliimida (E) que tienen una temperatura de transición vítrea de 270° C o más pueden añadirse adicionalmente como otro componente usado en la presente invención. Las partículas de dicha poliimida (E) son preferiblemente insolubles en una composición de resina que incluye la bismaleimida aromática (A), el

compuesto éter de alquenilfenol (B) y el comonomero aromático de alqueniolo (C).

La formación de partículas de poliimida (E) que tiene una temperatura de transición vítrea de 270° C o superior se realiza mediante pulverización y clasificación por medio de un pulverizador. La formación de partículas puede dispersar uniformemente partículas de poliimida (E) en una mezcla de una composición de resina que incluye la bismaleimida aromática (A), el compuesto de éter de alquenilfenol (B), el comonomero aromático de alqueniolo (C) y la resina termoplástica (D). En particular, se prefieren particulados que tienen un diámetro de partícula de 50 µm o menos. Es más preferible un diámetro de partícula de 1 a 20 µm. Cuando el diámetro de la partícula excede los 50 µm, las partículas son atrapadas por los espacios libres de las cuchillas rascadoras en un paso de elaborar una mezcla de resina de una etapa previa para producir un preimpregnado de una película delgada, de tal manera que en algunos casos no se puede elaborar una película de resina uniforme y, por lo tanto, no se prefiere el caso.

La cantidad de adición de particulados de poliimida (E) que tienen una temperatura de transición vítrea de 270° C o superior es de 5 a 15 partes en peso en base a 100 partes en peso de una mezcla de resina que incluye la bismaleimida aromática (A), el compuesto de éter de alquenilfenol (B) y el comonomero aromático de alqueniolo (C). La cantidad es preferiblemente de 5 a 10 partes en peso. La razón por la que la cantidad de adición de poliimida (E) que tiene una temperatura de transición vítrea de 270° C o más se establece en el intervalo es que, cuando la cantidad de adición es de 15 partes o más, la viscosidad de la composición de resina se incrementa, lo que plantea el problema de dañar las propiedades de pegajosidad de un preimpregnado que usa la presente composición de resina. Además, cuando la cantidad de adición es de 5 partes en peso o menos, el efecto mejorado de las propiedades de compresión de agujero abierto de las características del compuesto son insuficientes.

Un preimpregnado usado en la presente invención puede ser cualquier preimpregnado y no está particularmente limitado. Un preimpregnado se refiere a un material intermedio de moldeo cuya manejabilidad se hace buena impregnando una resina de matriz en un material de refuerzo de fibras y eliminando la fluidez y la adhesividad. En la presente invención, la forma de un material de refuerzo de fibra que forma un preimpregnado no está particularmente limitada. Típicamente, un material de refuerzo de fibra está formado, por ejemplo, por la urdimbre y la trama, como por ejemplo, tejido liso, tejido de sarga o tejido de eje largo. Además, el material se usa en formas tales como una tela uniaxial hecha estirando un haz de fibras en una dirección para formar una forma de lámina y suturándola con un hilo de punto en la dirección perpendicular, una tela tejida multiaxial elaborada laminando una pluralidad de materiales laminados estirados en una dirección cambiando sus direcciones y suturándolos con un hilo de punto en la dirección perpendicular, y similares. Alternativamente, un material elaborado estirando un haz de fibras (hebra) en paralelo en una dirección para formar una forma de lámina e impregnando una resina en el mismo en, un preimpregnado tipo cinta (preimpregnado de cinta desplazada) elaborado mediante la disposición de haces de fibras en ± 45 grados e impregnando una resina en el, o similar puede ser permisible. El contenido de una resina en un preimpregnado está típicamente en el intervalo del 20 al 50% en peso.

Otro aspecto de la presente divulgación es un material compuesto que tiene una temperatura de transición vítrea de 260 a 350° C obtenido curando con calor un preimpregnado elaborado impregnando una composición de resina en un material de refuerzo de fibra, la composición de resina incluyendo de 50 a 60 partes en peso de la bismaleimida aromática (A), de 30 a 40 partes en peso del compuesto de éter de alquenilfenol (B) expresado por la fórmula (1) siguiente, de 5 a 15 partes en peso del comonomero aromático de alqueniolo (C) y del 1 al 10% en peso de la resina termoplástica (D) soluble en (B) o (C) en base a la cantidad total de (A), (B) y (C), la bismaleimida aromática (A) anterior incluyendo un 90% en peso o más de bismaleimida difenilmetano.

El curado térmico anterior es preferiblemente curado en dos etapas de curado previo y curado posterior a 200 a 300°C. Típicamente, el curado previo se lleva a cabo a 200° C o menos usando un troquel de moldeo y el curado posterior se realiza a 200 a 300° C después del desmoldeo, preferiblemente de 200 a 370° C. El curado posterior puede realizarse, según se requiera, en una pluralidad de números.

Además, también para este aspecto de la presente divulgación, el compuesto de éter de alquenilfenol (B) anterior es preferiblemente 4,4'-bis-(alquenilfenoxi)-benzofenona.

El contenido de bismaleimida difenilmetano en la composición de resina anterior está preferiblemente en el intervalo del 40 al 50% en peso, y la bismaleimida difenilmetano es preferiblemente 4,4'-bismaleimida difenilmetano, 3,3'-bismaleimida difenilmetano, o una mezcla de estos.

La resina termoplástica (D) anterior también es preferiblemente una polieterimida, una poliimida que contiene un residuo de fenilindano o una mezcla de estos.

Adicionalmente, la composición de resina anterior puede contener del 5 al 15% en peso de particulados de poliimida (E) que tienen una temperatura de transición vítrea de 270° C o más en base a la cantidad total de (A), (B) y (C). Los particulados de poliimida (E) que tienen una temperatura de transición vítrea de 270° C o más son preferiblemente insolubles en la composición de resina anterior.

El material compuesto de la presente invención puede obtenerse del preimpregnado obtenido por la invención descrita en la reivindicación 1 por medio de varios medios y métodos de curado térmico habituales. Por ejemplo, un material compuesto se obtiene típicamente por calentamiento y/o presurización por medio de un horno de calentamiento y curado mediante el uso de un troquel. El método de calentamiento y presurización por horno de calentamiento o curado no está particularmente limitado y los ejemplos incluyen métodos como moldeo con un autoclave habitual, moldeo por prensado en caliente, y moldeo mediante el uso de un horno de curado por calor. Las condiciones de moldeo incluyen adecuadamente una presión de 0,05 a 4 MPa, una temperatura de 80 a 200° C y un tiempo de 1 a 3 horas. Después de que el preimpregnado se haya curado térmicamente, se enfría la matriz y luego se desmolda y se extrae un producto moldeado. Preferiblemente, posteriormente, sin el uso adicional del troquel, el producto moldeado se deja reposar libremente y se cura posteriormente a una temperatura de 200 a 300° C para obtener de este modo un producto moldeado que tiene una temperatura de transición vítrea de 260° C a 350° C (material compuesto).

El material compuesto de la presente invención obtenido mediante el método descrito anteriormente que usa una fibra de carbono para un material de refuerzo de fibra tiene un excelente rendimiento de llevar 800 horas o más para reducir el peso en un 2% para la tasa de pérdida de peso en la medición de pérdida de peso a 260° C. Además, en la medición del módulo de cizallamiento en el plano después de la inmersión del material compuesto en un solvente de MEK, el material compuesto tiene un excelente rendimiento de la retención del módulo de cizallamiento en el plano después de una inmersión de 6 días, siendo del 90% o más.

Ejemplo

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con detalle a modo de ejemplo. Los % y partes son todos en peso. En la presente invención, la medición de pérdida de peso a 260° C de un material compuesto reforzado con fibra de carbono (CFRP) usó un material compuesto reforzado con fibra de carbono con una anchura de 50 mm, una longitud de 50 mm, un grosor de 3 mm y un contenido en volumen (vf) de una fibra de carbono del 50 al 60%. Se midió el peso (W1) de un material compuesto reforzado con fibra de carbono antes del tratamiento térmico, el compuesto se dejó reposar en un horno a 260° C bajo una atmósfera de aire, el peso (W2) del material compuesto reforzado con fibra de carbono se midió a intervalos de 100 horas, y la tasa de pérdida de peso se determinó mediante la fórmula indicada a continuación. Luego, se midió el tiempo hasta que el peso disminuyó en un 2% en peso y se hizo una medición de las propiedades de resistencia a la oxidación térmica. Además, la medición del peso se llevó a cabo a una temperatura de 23° C.

$$\text{Tasa de pérdida de peso (\%)} = [(W1 - W2) \div W1] \times 100$$

Además, para las propiedades de resistencia a MEK de un material compuesto reforzado con fibra de carbono, se midió la retención del módulo de cizallamiento en el plano de acuerdo con JIS K 7079 (método A) y se realizó una medición de las propiedades de resistencia a MEK. En otras palabras, se midieron el módulo de cizallamiento en el plano (G1) antes de la inmersión en una solución de metil etil cetona (MEK) y el módulo de cizallamiento en el plano (G2) después de 6 días de inmersión en una solución de metil etil cetona a 23° C para determinar la retención del módulo de cizallamiento usando la siguiente fórmula de cálculo. Se determinó que las propiedades de resistencia a MEK eran buenas en el caso de que la retención del módulo de cizallamiento en el plano fuera del 90% o más.

$$\% \text{ de retención} = (G2 \div G1) \times 100$$

Ejemplos 1 a 3

Se mezclaron 35 partes de 4,4'-bis-o-propenilfenoxi-benzofenona (CompimideTM123: disponible de Degussa Corp.), 4 partes de un monómero de dialil ftalato (disponible de Daiso Co., Ltd.), 9 partes de isocianurato de trialilo (TAIC: disponible de Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), 2 partes (Ejemplo 1), 5 partes (Ejemplo 2) o 10 partes (Ejemplo 3) de poliéter imida (Ultem 1000: disponible de GE Corp.) a 120° C durante 60 minutos y se disolvieron completamente para preparar las respectivas composiciones de resina (1). Se amasaron las composiciones de resina respectivas (1) y 52 partes de resina de bismaleimida que contenían un 90% o más de 4,4'-bismaleimida difenilmetano (BMI-H: disponible de K.I. Chemical Industry Co., Ltd.) usando un molino de rodillos a 100° C para preparar composiciones de resina (2) de la presente invención.

Ejemplo 4

Se amasó la misma composición de resina (1) que en el Ejemplo 2 con 52 partes de resina de bismaleimida que contenía un 90% o más de 4,4'-bismaleimida difenilmetano (BMI-H: disponible de K.I. Chemical Industry Co., Ltd.) y 10 partes de un polvo de poliimida que tenía un diámetro de partícula medio de 10 µm (UIP-R: disponible de Ube Industries, Ltd. usando un molino de rodillos a 100° C para preparar la composición de resina (2) de la presente invención.

Ejemplo 5

Se mezclaron 35 partes de 4,4'-bis-o-propenilfenoxi-benzofenona (Compimide™123: disponible de Degussa Corp.), 4 partes de un monómero de dialil ftalato (disponible de Daiso Co., Ltd.), 9 partes de isocianurato de trialilo (TAIC: disponible de Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.) y 5 partes de una poliimida soluble (Matrimide5218: disponible de Huntsman Corp.) a 120° C durante 60 minutos y se disolvieron por completo para preparar la composición de resina respectiva (1). Esta composición de resina (1) y 52 partes de resina de bismaleimida que contenía un 90% o más de 4,4'-bismaleimida difenilmetano (BMI-H: disponible de K.I. Chemical Industry Co., Ltd.) se amasaron usando un molino de rodillos a 100° C para preparar composiciones de resina (2) de la presente invención.

Cada composición de resina (2) de los Ejemplos 1 a 5 anteriores se impregnó en W-3101 de una tela de fibra de carbono (disponible de Toho Tenax Co., Ltd.) usando un dispositivo de elaboración de preimpregnados para producir un preimpregnado de tela. La masa por unidad de área de la fibra de carbono del preimpregnado fue de 200 g/m² y el contenido de resina fue del 40%.

Los preimpregnados obtenidos anteriormente se cortaron a un tamaño dado y se laminaron a $[(\pm 45)/(0, 90)]/[(\pm 45)/(0, 90)]_2$ s y los materiales resultantes se moldearon por moldeo en autoclave a 180° C durante 3 horas a 5 de presión atmosférica. Los materiales moldeados se curaron después de desmoldar a 210° C durante 6 horas, 250° C durante 4 horas y 270° C durante 5 horas en un horno para fabricar piezas de prueba. Se midieron las fuerzas de compresión de agujero abierto (OHC) para estas piezas de prueba de acuerdo con SRM2 de SACMA. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Cada uno de los preimpregnados obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 anteriores se laminó a (± 45) por cuatro capas y el laminado resultante se moldeó por moldeo en autoclave a 180° C durante 3 horas a 5 de presión atmosférica. El material moldeado se curó después de desmoldar a 210° C durante 6 horas, 250° C durante 4 horas y 270° C durante 5 horas en un horno para fabricar una pieza de prueba. El módulo de cizallamiento en el plano se midió de acuerdo con JIS K 7079 (método A) y el valor de la tasa de retención del módulo de cizallamiento en el plano antes y después de su inmersión en una solución de metil etil cetona se mostró en la Tabla 1 como una medida de las propiedades de resistencia a MEK.

Cada uno de los preimpregnados obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 anteriores se laminó a $[(\pm 45)/(0, 90)]/[(\pm 45)/(0, 90)]_2$ s y el material resultante se moldeó por moldeo en autoclave a 180° C durante 3 horas a 5 de presión atmosférica. Los materiales moldeados se curaron después de desmoldar a 210° C durante 6 horas, 250° C durante 4 horas y 270° C durante 5 horas en un horno para fabricar una muestra de prueba. La muestra de prueba se cortó en un tamaño con un anchura de 50 mm, una longitud de 50 mm y un grosor de 3 mm para obtener una pieza de prueba. El resultado de la medición de la pérdida de peso a 260° C se mostró en la Tabla 1 como una medida de las propiedades de resistencia a la oxidación térmica.

A continuación se llevó a cabo la fabricación de una pieza de prueba para la medición de la temperatura de transición vítrea. Los preimpregnados obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 anteriores se laminaron a (0, 90) por 10 capas y los laminados resultantes se moldearon por moldeo en autoclave a 180° C durante 3 horas a 5 de presión atmosférica. Los materiales moldeados se curaron después de desmoldar a 210° C durante 6 horas, 250° C durante 4 horas y 270° C durante 5 horas en un horno para fabricar las piezas de prueba. Las láminas moldeadas de tela se midieron cada una por el método de doblado de 3 puntos a una frecuencia de 1 Hz a una tasa de aumento de temperatura de 5° C/min usando un dispositivo de medición de viscoelasticidad dinámica (Rheogel-E4000) disponible en UBM Co., Ltd. El pico del módulo elástico de pérdida (E'' se tomó como la temperatura de transición vítrea. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Para los estados de generación de grietas en sección transversal de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono, cada uno de los preimpregnados obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 anteriores se laminó a $[(+45)/(0, 90)]/[(\pm 45)/(0, 90)]_2$ s y el material resultante se moldeó mediante moldeo en autoclave a 180° C durante 3 horas a 5 de presión atmosférica. Después de desmoldar el material moldeado, se pulió en espejo y se observó bajo un microscopio con un aumento de 200x la sección transversal de un espécimen de prueba curado posteriormente a 210° C durante 6 horas, a 250° C durante 4 horas y a 270° C durante 5 horas en un horno. Se observó una sección transversal de aproximadamente 3 mm de anchura y 10 mm de longitud, y se observaron las condiciones de generación de grietas.

Ejemplo comparativo 1

Se fabricó una pieza de prueba como en el Ejemplo 2, excepto que se usó Compimide796 (disponible de Degussa Corp.) como la bismaleimida aromática en lugar de BMI-H (disponible de K.I. Chemical Industry Co., Ltd.) y se evaluó como en el caso de los ejemplos. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, la Compimida 796 es una mezcla de 4,4'-bismaleimida difenilmetano y 4-metil-1,3-fenilbismaleimida y contiene aproximadamente un 60% de 4,4'-bismaleimida difenilmetano.

Ejemplo comparativo 2

5 Se fabricó una pieza de prueba como en el Ejemplo 2, excepto que se usó 4-metil-1,3-fenilenbismaleimida (BMI-7000: disponible de Daiwakasei Industry Co., Ltd.) junto con BMI-H como la bismaleimida aromática y se evaluó como en el caso de los ejemplos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

10 Se fabricó una pieza de prueba como en el Ejemplo 2, excepto que la composición de resina (1) se preparó sin la adición de poliéter imida (Ultem 1000: disponible de GE Corp.) y se evaluó como en el caso de los ejemplos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

15 Se fabricó una pieza de prueba como en el Ejemplo 2, excepto que se usó O,O'- diaril bisfenol A que es un alqueniilfenol (Matrimid-5292B: disponible de Huntsman Corp.) en lugar de Compimide TM123 (disponible de Degussa Corp.) y se evaluó como en el caso de los ejemplos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

20 Se fabricó una pieza de prueba como en el Ejemplo 2, excepto que las cantidades de mezcla de BMI-H (disponible de K.I. Chemical Industry Co., Ltd.) y CompimideTM123 (disponible Degussa Corp.) se cambiaron y se evaluó como en el caso de los ejemplos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

25 Como se muestra en la Tabla 1, las piezas de prueba que usaron los preimpregnados de los Ejemplos 1 a 5 fueron excelentes en resistencia térmica, propiedades de resistencia a la oxidación térmica, propiedades de resistencia a MEK, y propiedades de resistencia a las grietas. Las piezas de prueba de los Ejemplos comparativos que están fuera del alcance de la presente invención tenían problemas de, por ejemplo, ser bajas en propiedades de resistencia a la oxidación térmica, propiedades de resistencia a MEK y propiedades de resistencia a las grietas. En particular, la composición de resina que no disuelve la poliéter imida obtuvo el resultado de que la resistencia a la compresión de agujero abierto (OHC) y las propiedades de resistencia a las grietas son inferiores (Ejemplo comparativo 3). Además, las composiciones de resina en las que los contenidos de 4,4'-bismaleimida difenilmetano son pequeños obtuvieron el resultado de que las propiedades de resistencia a MEK son inferiores (Ejemplos comparativos 1 y 2). Además, para el punto de transición vítrea, no se observó una disminución en T_g debido a la adición de una resina termoplástica.

30

35

40 En las Tablas 1 y 2, el BMI-H es una resina de bismaleimida que contiene un 90% o más de 4,4'-bismaleimida difenilmetano. El Compimide 796 es una mezcla de 4,4'-bismaleimida difenilmetano y 4-metil-1,3-fenilenbismaleimida y contiene aproximadamente el 60% de 4,4'-bismaleimida difenilmetano. El BMI-7000 es 4-metil-1,3-fenilenbismaleimida (BMI-7000: disponible de Daiwakasei Industry Co., Ltd.). El Matrimid 5218 es una poliimida soluble (disponible de Huntsman Corp.). La poliéter imida es Ultem 1000 (disponible de GE Corp.). El alqueniilfenol es O,O'- diaril bisfenol A (Matrimid 5292B: disponible de Huntsman Corp.).

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
(A) Compuesto de bismaleimida aromática	BMI-H	52	52	52	52	52
	Compiminde 796					
(B) Compuesto	TM 123	35	35	35	35	35
(C) Monómero aromático de alqueno	Monómero de dialil ftalato	4	4	4	4	4
(C) Monómero aromático de alqueno	Triail isocianurato	9	9	9	9	9
(D) Resina termoplástica	Polieterimida	2	5	10	5	
(D) Resina termoplástica	Poliimida soluble (Matrimid 5218)					5
(E) Particulado de poliimida	Poliimida UP-R				10	
Propiedades físicas de CFRP	resistencia a la compresión de agujero abierto (OHC)	285	288	285	303	288
	Propiedades de resistencia a MEK	92	92	92	93	93
	Tiempo hasta que el peso de CFRP disminuye un 2% en peso a 260° C	1000	1000	1000	1100	1000
	Tg (°C)	315	313	312	312	313
	Grietas en sección transversal de CFRP	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Referencia: % en peso de bismaleimida fenilmetano en base al total		46	45	43	42	45

[Tabla 2]

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
(A) Compuesto de bismaleimida aromática	BMI-H	40	52	52	65
	Compimide 796	52			
(B) Compuesto	BMI-123	12			
	TM 123	35	35		22
(B) Otros compuesto	Alquenilfenol			35	
(C) Monómero aromático de alqueno	Monómero de dialil ftalato	4	4	4	4
(C) Monómero aromático de	Triail isocianurato	9	9	9	9
(D) Resina termoplástica	Polieter imida	5		5	5
(D) Resina termoplástica	Poliimida soluble (Matrimid 5218)				
Propiedades físicas de CFRP	Resistencia a la compresión de agujero	285	283	255	230
	Propiedades de resistencia a	80	83	92	90
	Tiempo hasta que el peso de CFRP disminuye un 2% en	900	900	700	400
	Tg (°C)	310	310	310	290
	Grietas en sección transversal de CFRP	Ninguna	Ninguna	Presentes	Presentes
Referencia: % en peso de bismaleimida fenilmetano en base al total	30	36	47	47	53

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un preimpregnado elaborado impregnando una composición de resina en un material de refuerzo de fibras, la composición de resina comprendiendo de 50 a 60 partes en peso de una bismaleimida aromática (A) que contiene un 90% en peso o más de 4,4'-bismaleimida difenilmetano o 3,3'-bismaleimida difenilmetano o una mezcla de estos, de 30 a 40 partes en peso de 4,4'-bis-(alqueniilfenoxi)-benzofenona (B), de 5 a 15 partes en peso de un comonomero aromático de alqueniilo (C) y del 1 al 10% en peso de una poliéter imida o una poliimida que contiene el residuo de fenilindano o una mezcla de estos (D) en base a la cantidad total de (A), (B) y (C).
- 10 2. El preimpregnado elaborado impregnando la composición de resina en el material de refuerzo de fibras de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de bismaleimida difenilmetano en la composición de resina está en el intervalo del 40 al 50% en peso.
- 15 3. El preimpregnado elaborado impregnando la composición de resina en el material de refuerzo de fibras de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de resina incluye del 5 al 15% en peso de particulados de poliimida (E) que tienen una temperatura de transición vítrea de 270° C o más en base al cantidad total de (A), (B) y (C).
- 20 4. El preimpregnado elaborado impregnando la composición de resina en el material de refuerzo de fibras de acuerdo con la reivindicación 3, en el que los particulados de poliimida (E) que tienen la temperatura de transición vítrea de 270° C o más son insolubles en la composición de resina.
- 25 5. Un material compuesto que tiene una temperatura de transición vítrea de 260 a 350° C obtenida curando con calor un preimpregnado elaborado impregnando una composición de resina en un material de refuerzo de fibras, la composición de resina comprendiendo de 50 a 60 partes en peso de una bismaleimida aromática (A) que contiene un 90% en peso o más de 4,4'-bismaleimida difenilmetano o 3,3'-bismaleimida difenilmetano o una mezcla de estos, de 30 a 40 partes en peso de 4,4'-bis-(alqueniilfenoxi)-benzofenona (B), de 5 a 15 partes en peso de un comonomero aromático de alqueniilo (C) y del 1 al 10% en peso de una poliéter imida o una poliimida que contiene el residuo de fenilindano o una mezcla de estos (D) en base a la cantidad total de (A), (B) y (C).
- 30 6. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el curado por calor se lleva a cabo en dos etapas de curado previo y curado posterior a 200 a 300°C.
- 35 7. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el contenido de bismaleimida difenilmetano en la composición de resina está en el intervalo del 40 al 50% en peso.
- 40 8. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la composición de resina incluye del 5 al 15% en peso de los particulados de poliimida (E) que tienen una temperatura de transición vítrea de 270° C o más en base a la cantidad total de (A), (B) y (C).
- 45 9. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 8, en el que los particulados de poliimida (E) que tienen la temperatura de transición vítrea de 270°C o más son insolubles en la composición de resina.

45

50

55

60

65