

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 753**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/22 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2016 PCT/JP2016/074758**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17038603**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2016 E 16841635 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.07.2021 EP 3345950**

54 Título: **Composición de resina para plástico reforzado con fibra, un producto curado del mismo, plástico reforzado con fibra que contiene dicho producto curado y método para la producción de plástico reforzado con fibra**

30 Prioridad:

04.09.2015 JP 2015174653

23.10.2015 JP 2015208947

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

30.11.2021

73 Titular/es:

**ADEKA CORPORATION (100.0%)
2-35, Higashiogu 7-chome, Arakawa-ku
Tokyo 1160012, JP**

72 Inventor/es:

**FUJITA, NAOHIRO;
MORINO, KAZUhide;
AOKI, TASUKU;
KIMURA, TOMOKO y
INADOME, MASATO**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 881 753 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 para plástico reforzado con fibra, un producto curado del mismo, plástico reforzado con fibra que contiene dicho producto curado y método para la producción de plástico reforzado con fibra

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina para plástico reforzado con fibra, un producto curado del mismo y un plástico reforzado con fibra que utiliza la composición de resina, y en particular se refiere a una composición de resina que tiene buenas propiedades de impregnación de la fibra de refuerzo, buenas propiedades de curado rápido y buenas propiedades de alta resistencia, obtenidas mediante el uso de una resina epoxi que tiene una excelente flexibilidad, una resina de cianato y una amina aromática como agente de curado, un plástico reforzado con fibra que comprende un producto curado de dicha composición y un método para la producción de dicho plástico reforzado con fibra.

Técnica anterior

Es bien conocido un método para producir un material moldeado utilizando un material de refuerzo, tal como una resina epoxi termoendurecible, resina de poliéster insaturado, resina de poliamida o resina fenólica, para materiales de fibra tales como fibra de carbono y fibra de vidrio. El plástico reforzado con fibra obtenido mediante este método se usa ampliamente para un material de estructuras como un avión y un barco, y artículos deportivos como una raqueta de tenis y un palo de golf. La resina epoxi utilizada como material de refuerzo, que no solo es excelente en propiedades adhesivas, resistencia térmica y resistencia química, sino que también es económica, se utiliza a menudo como un material bien equilibrado.

La composición de resina epoxi tiene un excelente rendimiento eléctrico y propiedades adhesivas. Sin embargo, en los casos en los que no se puede obtener suficiente resistencia al calor usando una resina epoxi convencional, una composición de resina compuesta de cianato-epoxi que tiene una alta resistencia térmica, que se obtiene al mezclar adicionalmente con una resina de cianato, se usa a menudo para un material de sellado de un semiconductor, o para moldear un sustrato de circuito electrónico, etc.

Con respecto a un método para curar usando resina epoxi y resina de cianato, se sabe que se puede obtener un producto curado para sellar un semiconductor que tiene una alta temperatura de transición vítrea, bajo coeficiente de absorción de agua y buenas propiedades adhesivas usando resina modificada con fenol como agente de curado (por ejemplo, documento de patente 1, etc.). Sin embargo, en los casos de uso de este método, aunque las propiedades adhesivas y la resistencia térmica de un producto curado son buenas, existe la desventaja de que, dado que el desplazamiento del estiramiento del producto curado es bajo, el producto curado no puede adaptarse al estiramiento de la fibra cuando se aplica a un material de fibra y, como resultado, se produce un desprendimiento interno.

Además, se conoce un método para producir una composición de resina compuesta de cianato-epoxi que tiene una excelente estabilidad al almacenamiento y propiedades de curado y que también es adecuada para un agente sellador o un agente adhesivo para un semiconductor, llevando a cabo la reacción de curado, usando un agente latente de curado que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto epoxi con un compuesto de poliamina (por ejemplo, documento de patente 2, etc.). Sin embargo, en este método se usa un agente de curado latente en polvo, por lo tanto, existe la desventaja de que, cuando la composición de resina se aplica a un material de fibra, el agente de curado no puede penetrar en el interior de la fibra y, como resultado, el curado no se realiza lo suficiente.

Asimismo, con respecto a un método que puede llevar a cabo rápidamente una reacción de curado de una resina epoxi con una resina de cianato, se conoce un método que utiliza un agente adhesivo que puede unir materiales de resina en poco tiempo, en donde se irradia con un haz de láser una composición que contiene un agente de curado latente obtenido por reacción de poliamina con resina epoxi, junto con un componente absorbente de luz (por ejemplo, Documento de patente 3, etc.). Este método es un método que puede realizar una unión en un tiempo más corto en comparación con el curado térmico convencional utilizando materiales de resina que tienen propiedades de transmisión de luz y transmitiendo un haz de láser al interior de la parte de adhesión. Sin embargo, en el caso de ser aplicado como una composición para plástico reforzado con fibra, existe la desventaja de que, dado que un agente de curado latente usado como agente de curado, y un componente absorbente de luz son polvo sólido, un agente de curado latente y un componente absorbente de luz permanecen en la superficie sin penetrar en el espacio interior existente entre las fibras, por lo tanto, el curado de la resina en el espacio interior entre las fibras resulta insuficiente.

Documentos de la técnica anterior

Documento de patente

Documento de patente 1: JP 2005-506422 A

Documento de patente 2: Publicación internacional 2009-001658 A

Documento de patente 3: JP 2010-180352 A

Documento de patente 4: US 2012/309923 A1

Sumario de la invención

5 Problemas a resolver mediante la invención

Por lo tanto, el primer objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina que tenga un alto desplazamiento por estiramiento, excelente resistencia térmica y flexibilidad, que sea adecuada para mejorar la resistencia del material de fibra.

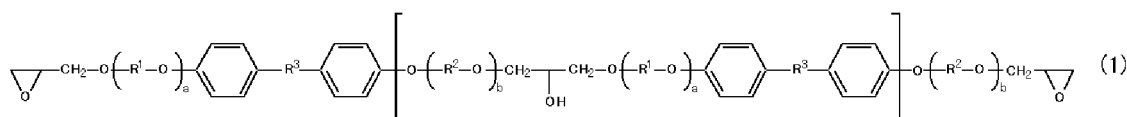
10 El segundo objeto de la presente invención es proporcionar un plástico reforzado con fibra que tenga una excelente resistencia térmica y resistencia.

15 Además, el tercer objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un plástico reforzado con fibra curando la composición de resina anterior en un período corto de tiempo.

Medios para resolver los problemas

20 Como resultado de estudios intensivos, los inventores de la presente invención han descubierto que una composición de resina, obtenida combinando una resina de epoxi específica que tiene una estructura de polialquilen éter, una resina de cianato y un agente de curado de amina aromática líquida, puede penetrar fácilmente en los espacios existentes entre fibras, y se convierte en una composición de resina reforzada con fibras que tiene excelente resistencia térmica y flexibilidad; y también han descubierto que, en el caso de combinar un componente absorbible por radiación de energía activa que tiene una compatibilidad excelente con la resina epoxi, se puede producir un plástico reforzado con fibra en poco tiempo irradiando radiación de energía activa, logrando así la presente invención.

Concretamente, la presente invención es una composición de resina para plástico reforzado con fibra que comprende: una resina epoxi (A), una resina de cianato (B), al menos un agente de curado de amina aromática (C) que es líquido a 25 °C, el cual es al menos uno seleccionado de metafenilendiamina, un diaminodifenilmetano, un diaminodimetildifenilmetano, un diaminodietildifenilmetano, un diaminodietiltolueno, una 1-metil-3,5-bis(metiltilio)-2,4-bencenodiamina y una 1-metil-3,5-bis(metiltilio)-2,6-bencenodiamina y un componente absorbible por radiación de energía activa (D), en donde del 20 al 100 por ciento en masa de la resina epoxi (A) es el compuesto epoxi expresado por la siguiente fórmula general (1); un producto curado obtenible curando una composición que contiene dicha composición de resina; un plástico reforzado con fibra de alta resistencia que contiene uniformemente dicho producto curado y fibra de refuerzo; y un método para producir dicho plástico reforzado con fibra de alta resistencia.



40 en donde a y b expresan cada uno independientemente un número entero de 2 a 10, c expresa un número entero de 0 a 3, R¹ y R² expresan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo bivalente que tiene de 2 a 5 átomos de carbono y R³ expresa un enlace sencillo, un grupo metileno o -C(CH₃)₂-.

Desde el punto de vista de la producción de un plástico reforzado con fibras en poco tiempo, es preferible que la composición de la presente invención contenga además un componente absorbible por radiación de energía activa como componente (D).

Desde el punto de vista de mejorar las propiedades de adhesión del producto curado a la fibra, es preferible en la composición de resina de la presente invención que del 3 al 15 por ciento en masa de la resina epoxi (A) anteriormente mencionada sea una resina epoxi dicitolopentadieno.

Además, es preferible que la resina de cianato (B) sea al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en compuestos expresados por las fórmulas generales mencionadas a continuación de (2-1) a (2-3) y prepolímeros de los mismos, y también es preferible que la cantidad de resina de cianato (B) usada sea de 50 a 120 partes en masa con respecto a la cantidad total de compuestos epoxi, es decir, 100 partes en masa, que son todos compuestos que tienen un grupo epoxi en la composición de resina.

Asimismo, es preferible que el agente de curado de amina aromática (C), que es líquido a 25 °C, sea al menos un compuesto seleccionado de diamino difenilmetano, diamino dietildifenilmetano y diamino dietil tolueno y también es preferible que la cantidad usada del mismo sea de 40 a 90 partes en masa respecto a 100 partes en masa de los compuestos epoxi que corresponde a todos los compuestos que tienen el grupo epoxi en la composición de resina.

Desde el punto de vista de mejorar las propiedades de adhesión del producto curado a la fibra, es preferible que la composición de resina de la presente invención contenga además un agente de acoplamiento de silano y también es preferible que la cantidad utilizada del mismo sea de 7 a 20 partes en masa respecto a 100 partes en masa de la cantidad total del compuesto epoxi que tiene un grupo epoxi en la composición de resina.

Además, en relación con el componente absorbible por radiación de energía activa (D), la cantidad utilizada del mismo es de 0,001 a 1 por ciento en masa con respecto a la cantidad total de la composición de resina y es preferible que dicho componente sea un compuesto de nigrosina. La composición de la presente invención que contiene el componente (D) cura rápidamente irradiando radiación de energía activa. Es preferible que la radiación de energía activa utilizada en este caso sea un haz de láser y/o rayos infrarrojos.

Efecto de la invención

La composición de resina de la presente invención tiene una excelente resistencia térmica y también el producto curado del mismo tiene un alto desplazamiento por estiramiento y una excelente flexibilidad. Por lo tanto, en el caso de aplicar la composición de resina de la presente invención a un material de fibra, las propiedades de adhesión de la misma a la fibra son excelentes. Por consiguiente, el plástico reforzado con fibra de la presente invención que tiene una excelente resistencia térmica y resistencia se puede obtener fácilmente aplicando la composición de resina de la presente invención a las fibras. Además, la composición de la presente invención se puede curar irradiando radiación de energía activa, por lo tanto, el plástico reforzado con fibra que tiene los rendimientos anteriormente mencionados se puede obtener en un tiempo bastante corto en comparación con el método de curado convencional usando calor.

Breve descripción de los dibujos

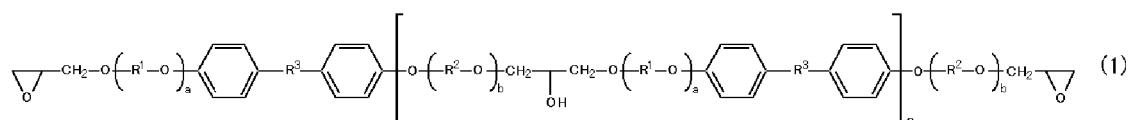
La [Fig.1] es una figura sustituida por una fotografía que indica el estado de evaluación A en la prueba de confirmación del estado de la superficie de la fibra.

La [Fig.2] es una figura sustituida por una fotografía que indica el estado de evaluación B en la prueba de confirmación del estado de la superficie de la fibra.

La [Fig.3] es una figura sustituida por una fotografía que indica el estado de evaluación C en la prueba de confirmación del estado de la superficie de la fibra.

Modos para llevar a cabo la invención

Es necesario que una resina epoxi (A) usada en la presente invención contenga al menos 20 por ciento en masa de compuesto epoxi expresado por la siguiente fórmula general (1).



en donde (a) y (b) indican cada uno independientemente un número entero de 2 a 10, (c) indica un número entero de 0 a 3, R¹ y R² indican cada uno independientemente un grupo hidrocarburo bivalente que tiene de 2 a 5 átomos de carbono y R³ indica un enlace sencillo, un grupo metileno o -C(CH₃)₂-.

La cantidad utilizada del compuesto expresada por la fórmula general (1) anteriormente mencionada es de 20 a 100 por ciento en masa de resina epoxi (A), sin embargo, para mejorar adicionalmente la resistencia a la tracción del producto curado, es preferible del 30 a 80 por ciento en masa, pero es incluso más preferible de 40 a 60 por ciento en masa. Cuando es menos del 20 por ciento en masa, aunque la resistencia del producto curado no se ve afectada negativamente, la tenacidad del producto curado disminuye notablemente ya que el desplazamiento de estiramiento no aumenta.

En comparación con un producto curado obtenido curando una resina epoxi de bisfenol sola, un producto curado obtenido haciendo reaccionar el compuesto expresado por la fórmula general (1) mencionado anteriormente o la resina epoxi que contiene el compuesto expresado por la fórmula general (1) mencionado anteriormente con agentes de curado tiene propiedades físicas más flexibles debido a un gran desplazamiento de estiramiento, por lo tanto, puede adaptarse al estiramiento de la fibra, incluso cuando el material de fibra se usa en combinación, por lo que se puede obtener un plástico reforzado con fibra de alta resistencia.

En el caso, en el que la composición de resina de la presente invención se use con un material de fibra en combinación, para adaptarse al estiramiento de la fibra, es particularmente preferible que la cantidad del compuesto expresado por la fórmula general (1) mencionado anteriormente contenido en la resina epoxi (A) sea del 40 al 95 por ciento en masa, pero es incluso más preferible que sea de 60 a 90 por ciento en masa. Cuando es menos del 20 por ciento en masa, el producto curado no puede adaptarse al estiramiento del material de fibra y, como resultado, el producto curado se desprende del material de fibra, por lo tanto, la resistencia a la tensión del plástico reforzado con fibra obtenido

disminuye notablemente.

En la fórmula general (1) anteriormente mencionada, (a) y (b) indican cada uno independientemente un número entero de 2 a 10. Desde el punto de vista de la densidad de reticulación del producto curado, es preferible que el valor promedio de (a) y el valor promedio de (b) sean cada uno independientemente un número del 3 al 7, pero es incluso más preferible un número del 4 al 6. Cuando los valores promedio de (a) y (b) son cada uno independientemente menos de 2, la flexibilidad disminuye notablemente ya que la densidad de reticulación del producto curado aumenta excesivamente. Por el contrario, cuando los valores promedio de (a) y (b) son cada uno independientemente más de 10, la resistencia del producto curado disminuye marcadamente ya que la densidad de reticulación del producto curado disminuye.

En la fórmula general (1) anteriormente mencionada, (c) indica un número entero de 0 a 3. Desde el punto de vista de la procesabilidad cuando se usa, es preferible que el valor promedio de (c) sea un número del 0 a 2, pero es incluso más preferible un número del 0 al 1. Cuando el valor promedio de (c) es más de 3, la procesabilidad disminuye ya que la viscosidad de la resina aumenta.

Además, desde el punto de vista de la disponibilidad sencilla de las materias primas, es preferible que R^1 y R^2 en la fórmula general (1) anteriormente mencionada son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo bivalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, pero es especialmente preferible un grupo propileno.

El método para producir el compuesto expresado por la fórmula general (1) anteriormente mencionada no está limitado en particular. Por ejemplo, un producto de adición de óxido de alquileno se prepara en primer lugar llevando a cabo una reacción de adición de al menos 2 equivalentes de óxido de alquileno, si es necesario usando un catalizador, con un equivalente de grupo hidroxilo fenólico (un grupo hidroxilo directamente unido a un anillo aromático) del compuesto que tiene dos grupos hidroxilo fenólicos, tales como bisfenol A, bisfenol F o bifenol. A continuación, se hace reaccionar una epíclorhidrina con el producto de adición de óxido de alquileno obtenido, utilizando un catalizador y/o un disolvente según sea necesario, de modo que se pueda obtener el compuesto expresado por la fórmula general (1) anteriormente mencionada.

Los ejemplos del óxido de alquileno anteriormente mencionados son óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 1,2-pentileno. En el caso de usar óxido de 1,2-propileno entre ellos, R^1 y R^2 en la fórmula general (1) anteriormente mencionada son un grupo de propileno.

Con respecto a la cantidad de óxido de alquileno utilizado, por ejemplo, cuando el óxido de alquileno es 2 equivalentes respecto a un equivalente de grupo hidroxilo fenólico, los valores promedio de (a) y (b) expresados por la fórmula general (1) anteriormente mencionada son cada uno 2 en el valor teórico.

Se incluye un catalizador ácido o un catalizador alcalino en el catalizador usado para la reacción de adición del óxido de alquileno mencionado anteriormente. Ejemplos de catalizador ácido son ácidos de Bronsted, tal como el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico, y ácidos de Lewis, tales como el cloruro estánnico y el trifluoruro de boro. Ejemplos de catalizador alcalino son amina terciaria, hidróxido de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, hidróxido de amonio cuaternario tal como hidróxido de amonio, hidróxido de metal alcalinotérreo tal como hidróxido de calcio e hidróxido de bario y un carbonato de metales alcalinos tales como carbonato de potasio y carbonato de sodio. Desde el punto de vista de que es conveniente un proceso de purificación una vez finalizada la reacción, es preferible usar el catalizador alcalino entre estos, y es más preferible usar el hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, pero es más preferible usar el hidróxido de metal alcalino. Estos catalizadores pueden usarse independientemente, o pueden usarse más de dos tipos juntos.

Los catalizadores de transferencia de fase tales como sal de tetrabutilamonio, sal de trioctilmetilamonio y sal de bencil dimetil octadecilamonio están incluidos en el catalizador utilizado para hacer reaccionar la epíclorhidrina anteriormente mencionada, así como los catalizadores referidos en la reacción de adición del óxido de alquileno. En la presente invención, desde el punto de vista de que es conveniente un proceso de purificación una vez finalizada la reacción, es preferible usar el catalizador alcalino entre estos, y es más preferible usar el hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, pero es más preferible usar el hidróxido de metal alcalino. Estos catalizadores pueden usarse solos o pueden usarse juntos más de dos de ellos.

Ejemplos del disolvente usado en la reacción de adición de la epíclorhidrina anteriormente mencionada son, por ejemplo, los disolventes cetona tales como acetona y metiletilcetona, disolventes alcohólicos tales como metanol, etanol, alcohol 1-propílico, alcohol isopropílico, 1-butanol, butanol secundario y butanol terciario, disolventes Cellosolve tales como Metil Cellosolve y Etil Cellosolve, disolventes éter tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,3-dioxano y dietoxietano, y disolventes polares apróticos tales como acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo y dimetilformamida. Estos disolventes orgánicos pueden usarse solos o pueden usarse juntos más de dos de ellos.

Una cantidad necesaria de la epíclorhidrina usada en la reacción anteriormente mencionada del producto de adición de óxido de alquileno con epíclorhidrina, es de 1 a 10 equivalentes con respecto a 1 equivalente de grupo hidroxilo que está contenido en el producto de adición de óxido de alquileno. Una vez ha finalizado la reacción, se puede obtener

el compuesto epoxi expresado por la fórmula general (1) anteriormente mencionada eliminando el exceso de epiclorhidrina. En este caso, cuanto más se acerca la epiclorhidrina usada a 10 equivalentes, más cerca tiende a 0 el valor promedio de (c) expresado en la fórmula general (1) anteriormente mencionada. Cuanto más se acerca la epiclorhidrina usada a 1 equivalente, más se acerca el valor promedio de (c) que tiende a aumentar a 3.

En la presente invención, se pueden usar juntos otros compuestos epoxi diferentes al compuesto de fórmula general (1) anteriormente mencionado según sea apropiado, como una resina epoxi (A). En este caso, la estructura molecular y el peso molecular, etc. de otros compuestos epoxi usados no están limitados en particular, y pueden seleccionarse según sea apropiado entre resinas epoxi conocidas públicamente que tienen al menos dos grupos epoxi en una molécula. En la presente invención, desde el punto de vista de la permeabilidad en los espacios del material de fibra, es preferible utilizar una resina epoxi que sea líquida a 25 °C.

Ejemplos de los otros compuestos epoxi anteriormente mencionados son, por ejemplo, resinas epoxi de bisfenol tales como resina epoxi de tipo bisfenol A y resina epoxi de tipo bisfenol F; resinas epoxi de tipo bifenilo tal como resina epoxi de tipo bifenilo y resina epoxi de tipo tetrametil bifenilo; resina epoxi de tipo dicitopentadieno; resina epoxi de tipo naftaleno; resina epoxi alicíclica obtenida a partir de ciclohexanodimetanol y bisfenol A hidrogenado, etc.; compuestos epoxi que tienen grupos glicidil amino tales como N,N-diglicidil anilina, bis (4-(N-metil-N-glicidil amino)fenil)metano y diglicidil orto-toluidina; productos epoxidados de compuestos olefinicos cíclicos tales como diepóxido de vinilciclohexano, carboxilato de (3,4-epoxiciclohexilmetil) 3,4-epoxiciclohexano, (3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)6-metilciclohexano carboxilato y bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil) adipato; polímeros de dieno conjugado epoxidados tales como polibutadieno epoxidado y copolímero de estireno-butadieno epoxidado; y un compuesto heterocíclico tal como isocianurato de triglicidilo.

En la presente invención, entre estos es preferible usar resina epoxi de tipo bisfenol A y/o resina epoxi de tipo bisfenol F, desde el punto de vista de la disponibilidad económica.

También, en el caso de usar la composición de resina de la presente invención junto con un material de fibra en combinación, es preferible usar una resina epoxi de tipo dicitopentadieno, desde el punto de vista de la mejora de las propiedades de adhesión a la fibra. En ese caso, es preferible que la cantidad de resina epoxi de tipo dicitopentadieno usada sea de 0,1 a 30 por ciento en masa en la resina epoxi del componente (A), pero es incluso más preferible de 3 a 15 por ciento en masa.

Es preferible que el equivalente epoxi de la resina epoxi (A) usada en la presente invención sea de 70 a 3000, pero es incluso más preferible de 100 a 2000. Es difícil obtener una resina epoxi cuyo equivalente epoxi sea inferior a 70 y, como resultado, es difícil de usar. En cuanto a la resina epoxi cuyo equivalente es más de 3000, dado que la densidad de reticulación de la composición de resina disminuye, las propiedades físicas tienden a disminuir notablemente.

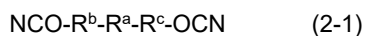
En la presente invención, se puede usar un diluyente reactivo con el fin de ajustar la viscosidad de la mezcla de reacción a la viscosidad deseada. Al curar la composición de resina epoxi de la presente invención, desde el punto de vista de suprimir los deterioros de la resistencia térmica así como la temperatura de transición vítrea del producto curado, es preferible usar un diluyente reactivo que tenga al menos un grupo epoxi.

Ejemplos del diluyente reactivo que tiene un grupo epoxi son, por ejemplo, n-butilglicidiléter, alquil C₁₂-C₁₄glicidiléter, alilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, óxido de estireno, fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, p-sec-butilfenilglicidiléter, t-butilfenilglicidiléter, glicidilmetacrilato y éster de glicidilo de ácido carboxílico terciario.

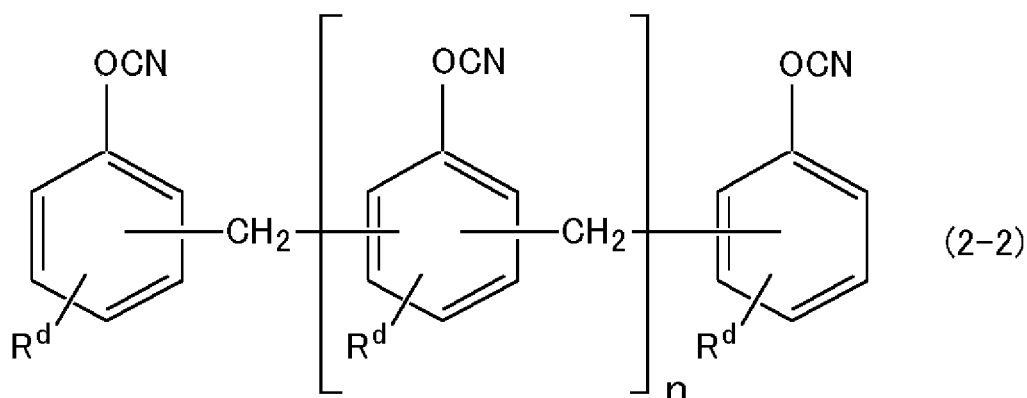
Ejemplos del diluyente reactivo que tiene dos grupos epoxi son, por ejemplo, etilenglicol diglicidiléter, propilenglicol diglicidiléter, butanodiol diglicidiléter, 1,6-hexanodiol diglicidiléter y neopentilglicol diglicidiléter.

Asimismo, ejemplos del diluyente reactivo que tiene tres grupos epoxi son trimetilolpropano triglicidiléter y glicerina triglicidiléter.

La estructura molecular y el peso molecular, etc. de la resina de cianato (B) usada en la presente invención no están limitados en particular. Pueden seleccionarse según sea apropiado entre las resinas de cianato conocidas públicamente. En la presente invención, es especialmente preferible utilizar una resina de cianato que tenga al menos dos grupos cianato (OCN) en una molécula. Por ejemplo, es preferible un compuesto expresado por las siguientes fórmulas generales (2-1), (2-2) y prepolímeros de los mismos.

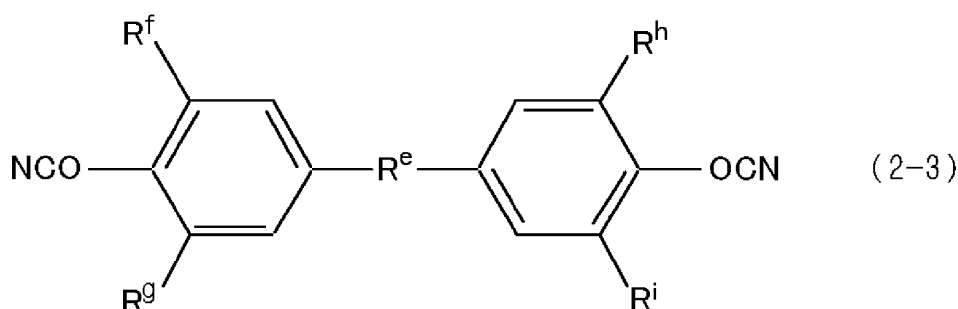


en donde, R^a indica un grupo hidrocarburo bivalente, R^b y R^c indican cada uno independientemente un grupo fenileno sin sustituir o un grupo fenileno sustituido con 1 a 4 grupos alquilo.

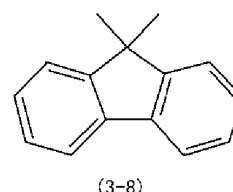
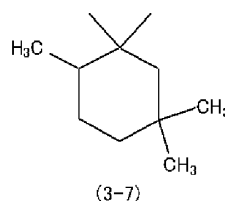
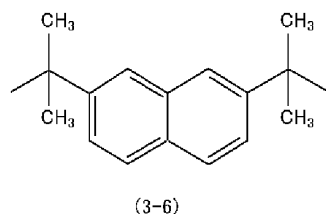
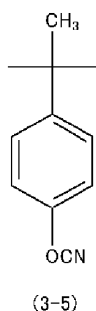
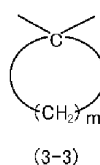
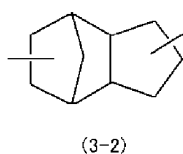
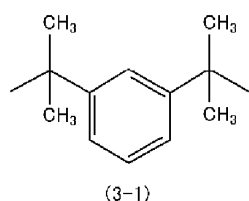


en donde, (n) indica un número entero de 1 a 10, R^d es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los compuestos mencionados anteriormente, desde el punto de vista de la procesabilidad, es más preferible usar el compuesto indicado en la fórmula general (2-1), pero es aún más preferible que dicho compuesto sea el compuesto indicado en la siguiente fórmula general (2-3).



en donde R^e indica un enlace sencillo, un grupo metileno, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, o uno cualesquiera grupos funcionales indicados por las siguientes fórmulas generales de (3-1) a (3-8), R^f , R^g , R^h y R^i cada uno indica independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.



en donde (m) indica un número entero de 4 a 12.

Es preferible que la cantidad de resina de cianato (B) usada en la presente invención sea de 10 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de compuesto epoxi que contiene el grupo epoxi usado en la presente invención, pero es más preferible de 30 a 150 partes en masa y lo óptimo es de 50 a 120 partes en masa.

Cuando es menos de 10 partes en masa, la resistencia de la composición de resina no mejora. Cuando es más de 200 partes en masa, las propiedades de adhesión de la composición de resina a un material base tienden a deteriorarse notablemente.

- 5 Se requiere que un agente de curado de amina aromática (C) usado en la presente invención sea líquido a 25 °C para que penetre fácilmente en los espacios existentes entre los materiales de fibra, y particularmente se requiere que sea un compuesto que tenga un grupo amino enlazado directamente con un anillo aromático. Dichos compuestos se seleccionan de metafenilendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodimetildifenilmetano, diaminodietildifenilmetano, diaminodietiltolueno, 1-metil-3,5-bis(metiltilio)-2,4-bencenodiamina y 1-metil-3,5-bis(metiltilio)-2,6-bencenodiamina.

10 En la presente invención, desde el punto de vista de mejorar la resistencia térmica del producto curado, es preferible usar diaminodifenilmetano, diaminodietildifenilmetano o diaminodietiltolueno entre estos agentes de curado, pero es incluso más preferible usar diaminodietildifenilmetano.

- 15 En la presente invención, es preferible que la cantidad de mezcla del agente de curado de amina aromática (C) varíe de 20 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de compuestos que tienen el grupo epoxi, pero es incluso más preferible de 40 a 90 partes en masa. Cuando tiene menos de 20 partes en masa o cuando es más de 90 partes en masa, resulta difícil que la composición de resina epoxi esté perfectamente curada.

20 La composición de resina de la presente invención se puede curar mediante calentamiento, sin embargo, dado que contiene un componente absorbible por radiación de energía activa (D), es posible acortar el tiempo de curado irradiando la radiación de energía activa. Al acortar el tiempo de curado, se acortan las horas de trabajo, además, se disminuye la energía utilizada para el curado en comparación con la energía consumida para el curado por calor, es decir, el método de curado que utiliza la radiación de energía activa tiene un mérito económico y además es ventajoso desde un punto de vista ecológico.

25 La radiación de energía activa anteriormente mencionada no está limitada en particular. Se puede seleccionar según corresponda según los propósitos. Ejemplos de esta radiación de energía activa son, por ejemplo, un haz de electrones, rayos ultravioleta, rayos infrarrojos, un haz de láser, un rayo visible, radiaciones ionizantes (radiación X, una radiación alfa, una radiación beta, una radiación gamma, etc.), un microondas y una onda de alta frecuencia.

En la presente invención, desde el punto de vista de mejorar aún más la velocidad de curado, es preferible usar un haz de láser y/o rayos infrarrojos entre la radiación de energía activa, pero es aún más preferible usar rayos infrarrojos.

- 35 Ejemplos del láser que emite el haz de láser anteriormente mencionado son un láser de estado sólido en el que se utiliza como medio de rubí, vidrio o YAG (un cuerpo cristalino obtenido mediante la adición de una pequeña cantidad de tierras raras a itrio, aluminio y granate); un láser líquido en donde se utiliza como medio una sustancia obtenida disolviendo pigmentos en disolventes tales como agua y alcohol; un láser de gas en donde se utiliza como medio gas CO₂, argón o mezcla He-Ne etc.; y un láser semiconductor en donde se usa una luminiscencia de recombinación en un semiconductor. En la presente invención, es preferible utilizar el láser semiconductor que es económico y también se controla fácilmente en la potencia de salida.

40 La longitud de onda del haz de láser utilizada en la presente invención no está limitada en particular. Por ejemplo, si está dentro del intervalo del infrarrojo cercano (el intervalo de longitud de onda de 0,7 a 2,5 μm), se puede curar una composición de resina.

La potencia de salida del haz de láser tampoco está limitada en particular. Por ejemplo, si está dentro de 1W a 4kW, se puede curar una composición de resina.

- 50 La duración temporal de la irradiación con láser no está limitada en particular. Sin embargo, varía dependiendo del área irradiada y de la potencia de salida. Por ejemplo, si está dentro del intervalo de 0,2 W/mm² a 10 W/mm², se puede curar una composición de resina.

55 La longitud de onda de los rayos infrarrojos mediante la cual se puede curar la composición de resina de la presente invención tampoco está limitada en particular. Por ejemplo, longitudes de onda en cualquier intervalo, tal como el intervalo del infrarrojo cercano (el intervalo de longitud de onda de 0,7 a 2,5 μm), el intervalo del infrarrojo medio (el intervalo de longitud de onda de 2,5 a 4 μm) y el intervalo del infrarrojo lejano (el intervalo de longitud de onda de 4 a 1000 μm) puede curar la composición de resina.

- 60 Un ejemplo de un método para irradiar los rayos infrarrojos mediante el cual se puede curar la composición de resina de la presente invención es un método para irradiar utilizando un calentador de infrarrojos. Los ejemplos del calentador infrarrojo son, por ejemplo, un calentador de halógeno, un calentador de cuarzo, un calentador revestido y un calentador cerámico, etc. El calentador halógeno puede irradiar rayos infrarrojos que tienen longitudes de onda desde el intervalo del infrarrojo cercano al intervalo del infrarrojo medio. El calentador de cuarzo, el calentador revestido y el calentador cerámico pueden irradiar rayos infrarrojos que tienen longitudes de onda desde el intervalo de infrarrojos medio hasta el intervalo del infrarrojo lejano también. Entre estos, es preferible usar el calentador halógeno por la

razón de que el tiempo hasta que la fuente de calor se calienta después de encender la energía es corto y es posible el calentamiento rápido.

La longitud de onda de los rayos infrarrojos mediante los cuales se puede curar la composición de resina de la presente invención no está limitada en particular. Sin embargo, dependiendo de las áreas de absorción del componente absorbible por radiación de energía activa usado, se pueden usar varios intervalos de longitud de onda. Por ejemplo, en el caso de usar un compuesto de nigrosina, es posible curar la composición de resina de la presente invención durante un corto tiempo irradiando la luz del infrarrojo cercano (la longitud de onda es aproximadamente de 0,7 a 2,5 μm).

El componente absorbible por radiación de energía activa (D) que está contenido en la composición de resina de la presente invención es un componente que puede absorber la radiación de energía activa anteriormente mencionada para emitir energía térmica que puede curar la composición de resina de la presente invención. Desde el punto de vista de la impregnación de la composición de resina en los espacios existentes entre las fibras, es preferible que dicho componente absorbible por radiación de energía activa sea líquido a 25 °C, o, cuando se mezcla con otros materiales, sea compatible para volverse líquido. Ejemplos de tales compuestos son negro de anilina, un complejo metálico, un derivado de ácido escuárico, un tinte de imonio, polimetina, compuestos de ftalocianina, compuestos de naftalocianina, compuestos de perileno, compuestos de quaterileno y compuestos de nigrosina. En la presente invención, desde un punto de vista fácilmente obtenible, es más preferible usar los compuestos de nigrosina entre estos compuestos.

Ejemplos de un compuesto de nigrosina disponible comercialmente son la serie BONASORB, la serie eBIND ACW, la serie eBIND LTW, la serie eBIND LAW, la serie ORIENT NIGROSINE y la serie NUBIAN BLACK, fabricadas por Orient Chemical Industries Co., Ltd. En la presente invención, desde un punto de vista económico y de la facilidad de obtención, es preferible utilizar la serie NUBIAN BLACK entre estos compuestos de nigrosina. En estos compuestos de nigrosina, uno de ellos puede usarse solo, o dos o más de ellos pueden usarse juntos.

La cantidad de mezcla de componente absorbible por radiación de energía activa (D) usada para la composición de resina de la presente invención debe estar dentro del intervalo de 0,001 a 1 por ciento en masa con respecto a la cantidad total de la composición de resina. Desde el punto de vista de la adición en cuanto al equilibrio de la velocidad de curado y la generación de calor (quemado de la composición) en la composición de resina, es preferible que la cantidad de mezclado sea de 0,01 a 0,5 por ciento en masa, pero es incluso más preferible de 0,05 a 0,2 por ciento en masa. Cuando es menos del 0,001 por ciento en masa, la cantidad de calor, que se generó en la composición de resina al irradiar la radiación de energía activa no es suficiente, por lo tanto, es difícil que la composición de resina se cure por completo. Cuando es más de 1 por ciento en masa, la radiación de energía activa se absorbe prácticamente en la superficie de la composición de resina y solo se carboniza la superficie de la composición de resina, por lo tanto, la radiación de energía activa no puede llegar al interior de la composición. Por consiguiente, es difícil que la composición de resina se cure completamente en el interior.

Los agentes aditivos pueden usarse además juntos para la composición de resina de la presente invención, si es necesario. Ejemplos de los agentes aditivos anteriormente mencionados son, por ejemplo, diluyentes no reactivos (plastificantes) tales como ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, alcohol bencílico y alquitrán de hulla; pigmento; agentes de acoplamiento de silano tales como γ -aminopropil trietoxisilano, N- β -(aminoetil)- γ -aminopropil trietoxisilano, N- β -(aminoetil)-N'- β -(aminoetil)- γ -aminopropil trietoxisilano, γ -anilinoetil trietoxisilano, γ -glicidoxipropil trietoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil trietoxisilano, viniltriethoxisilano, N- β -(N-vinilbencilaminoetil)- γ -aminopropil trietoxisilano, γ -metacriloxipropil-trietoxisilano, γ -cloropropil-trimetoxisilano, γ -mercaptopropil trimetoxisilano y γ -isocianatopropil trietoxisilano;

Agentes de acoplamiento de titanio tales como titanato de isopropil triisosteatoílo, titanato de isopropiltri-n-dodecylbenceno sulfonilo, titanato de isopropiltris(dioctil pirofosfato), titanato de tetraisopropilbis(dioctil fosfito), titanato de tetraoctilbis(ditridecil fosfito), titanato de tetra(2,2-dialiloximetil-1-butyl)bis(di-tridecil) fosfito, titanato de bis(dioctilpirofosfato)oxiacetato, titanato de bis(dioctilpirofosfato)etileno, titanato de isopropiltriocetoílo, titanato de isopropildimetacrililo isosteatoílo, titanato de isopropilisoesteatoílo diacrililoílo, titanato de isopropiltri(dioctilfosfato), titanato de isopropiltricumilfenilo, titanato de isopropiltri(N-aminoetil-aminoetil), titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra-n-butilo, dímero de butiltitanato, titanato de tetrakis(2-etilhexilo), titanato de tetraestearilo, titanato de tetrametilo, dietoxibis(acetilacetato)titanio, diisopropilbis(acetilacetato)titanio, diisopropoxibis(etilacetato)titanio, isopropoxi(2-etil-1,3-hexanodiolato)titanio, di(2-etilhexoxi)bis(2-etil-1,3-hexanodiolato)titanio, di-n-butoxibis(trietanolaminato)titanio, tetraacetilacetato titanio, hidroxibis(lactato)titanio, titanato de dicumilfeniloxiacetato y titanato de diisosteatoiletileno;

Agentes de acoplamiento de circonio tales como tributoxi estearato de circonio, circonato de tetra(2,2-dialiloximetil)butildi(ditridecil)fosfito, circonato de neopentil(dialil)oxitri neodecanoílo, circonato de neopentil(dialil)oxitri(dodecil)benceno sulfonilo, circonato de neopentil(dialil)oxitri(dioctil)fosfito, circonato de neopentil(dialil)oxitri(dioctil)pirofosfato, circonato de neopentil(dialil)oxitri(N-etilendiamino)etilo, circonato de neopentil(dialil)oxitri(m-amino)fenilo, circonato de neopentil(dialil)oxitrimetacrililoílo, circonato de neopentil(dialil)oxitriacrililoílo, circonato de dineopentil(dialil)oxidi paraaminobenzoílo, circonato de

dineopentil(dialil)oxidi(3-mercapto)propilo, tetra-n-propoxi circonio, tetra-n-butoxi circonio, 2,2-bis(2-propenolato metil)butilato de circonio, tetraacetil acetonato de circonio, tributoxi acetil acetonato de circonio, dibutoxisbis(acetil acetonato) de circonio, tributoxietil acetoacetato de circonio y monobutoxi acetilacetonatobis(etilacetoacetato) de circonio;

Agentes lubricantes tales como cera de candelilla, cera de carnauba, sebo de Japón, cera de insectos, cera de abeja, lanolina, espermaceti, cera montana, cera de petróleo, cera de ácido graso, éster de ácido graso, éter de ácido graso, éster aromático y éter aromático; un agente espesante; un agente tixotrópico; un antioxidante; un fotoestabilizador; un absorbedor de ultravioleta; un retardador de la llama; un agente antiespumante; y un agente antioxidante. Estos son

En la presente invención, entre los agentes aditivos anteriormente mencionados, desde el punto de vista de mejorar las propiedades de adhesión a la fibra, es preferible agregar un agente de acoplamiento de silano, y es más preferible agregar el γ -aminopropil trietoxisilano y/o el γ - glicidoxipropil trietoxisilano, ya que estos compuestos se pueden obtener de forma fácil y económica. En la presente invención lo más preferible es añadir el γ -glicidoxipropil trietoxisilano.

Es preferible que la cantidad de mezclado del agente de acoplamiento de silano mencionado anteriormente varíe de 0,1 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de compuesto que tiene un grupo epoxi. Desde el punto de vista de la buena miscibilidad con la resina y de la mejora de las propiedades de adhesión a la fibra, es particularmente preferible mezclar de 7 a 20 partes en masa.

La composición de resina de la presente invención es excelente como resina de matriz de plástico reforzado con fibra en donde se usa fibra de carbono o fibra de vidrio, etc., como fibra reforzada. Los tipos de la fibra reforzada anteriormente mencionados no están limitados en particular. Por ejemplo, fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de boro, la fibra de alúmina y la fibra de carburo de silicona, etc. pueden usarse solas, o pueden usarse como una fibra híbrida en la que se combinan dos o más fibras de estas.

Ejemplos de una forma de la fibra reforzada anteriormente mencionada son la llamada hoja de estopa obtenida colocando fibra de alta resistencia y módulo alto en una dirección, una tela tejida unidireccional y una tela tejida bidireccional en la que los filamentos de fibra mencionados anteriormente están dispuestos en una sola dirección o en dos direcciones, una tela tejida triaxial en la que los filamentos de fibra anteriormente mencionados están dispuestos en tres direcciones, y una tela tejida multiaxial en la que los filamentos de fibra anteriormente mencionados están dispuestos multidireccionalmente. Con el fin de mejorar las propiedades de impregnación de resina en un material base, es preferible disponer en la hoja de estopa las fibras anteriormente mencionadas para asegurar los espacios adecuados entre los hilos.

Un método para dar forma a un plástico reforzado con fibra utilizando la composición de resina de la presente invención no está limitado en particular. Por ejemplo, cabe citar un método de moldeo por extrusión, un método de moldeo por soplado, un método de moldeo por compresión, un método de moldeo al vacío, un método de moldeo por inyección, un método RTM (Moldeo por transferencia de resina), un método VaRTM (Moldeo por transferencia de resina asistido por vacío), un método de moldeo por laminado, un método de moldeo por deposición manual y un método de moldeo por devanado de filamentos.

El plástico reforzado con fibra obtenido mediante el uso de la composición de resina de la presente invención se puede utilizar para diversos fines. Ejemplos de utilización son un material estructural de carrocerías móviles tales como un automóvil, un barco y un vehículo ferroviario, la utilización para industrias generales tal como un eje de transmisión, una placa de resorte, una hoja de molino de viento, un recipiente a presión, un volante, un rodillo para fabricar papel, un material de techo, un cable y un material de reparación y refuerzo; un material para la industria aeroespacial, tal como el cuerpo de un avión, un ala principal, un ala trasera, una pala móvil, un carenado, una cubierta, una puerta, un asiento, un material de interior, una carcasa de motor y una antena; un material de artículos deportivos tal como una vara para palo de golf, una caña de pescar, una raqueta de tenis y bádminton, un palo de hockey y un bastón de esquí.

Ejemplo

Actualmente, la presente invención se ilustrará en más detalle con referencia a Ejemplos y Ejemplos comparativos. También, salvo que se indique lo contrario, "por ciento" se refiere a "porcentaje en masa",

[Ejemplo 1]

Se introdujeron 80 g de ADEKA RESIN EP-4901E (resina epoxi de tipo bisfenol F fabricada por ADEKA CORPORATION, equivalente de epoxi: 170 g/eq) como una resina epoxi (A), 60 g de ADEKA RESIN EP-4005 (un material epoxi de un producto de adición obtenido mediante la adición de un promedio de 5 equivalentes de óxido de propileno a bisfenol A (un compuesto en el que los valores promedio de (a) y (b) en la fórmula estructural de la fórmula general (1) corresponden a 5 respectivamente), fabricado por ADEKA CORPORATION), equivalente de epoxi: 510 g/eq), 60 g de LECy (1,1-bis (4-cianatofenil)etano fabricado por Lonza Co., Ltd) como resina de cianato (B) y 70 g de

KAYAHARD AA (diaminodietildifenil metano fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.) como un producto curado con amina aromática (C) que es líquido a 25 °C, en un recipiente desechable de 500 ml para agitar con una espátula a 25 °C durante 5 minutos. Después de eso, se siguió agitando utilizando una máquina de agitación de sol y planeta para obtener una mezcla.

<Método para medir el tiempo útil>

Se almacenaron 100 g de la mezcla anteriormente mencionada en una botella de vidrio de 500 ml para realizar un tratamiento en reposo a 23 °C durante 55 horas. Después de eso, se volcó la botella de vidrio anteriormente mencionada para confirmar si hay fluidez en la mezcla o no, y se realizó la evaluación de "buena" o "mala".

Buena: fluida y disponible

Mala: no utilizable porque la mezcla no se movió desde la posición inicial, incluso cuando pasaron 10 segundos después de que se volcó la botella de vidrio

Se calentó la mezcla anteriormente mencionada a 80 °C durante 5 horas. A continuación se calentó a 150 °C durante 2 horas para curarse. Con respecto a un producto curado obtenido, se llevó a cabo una prueba de flexión, una prueba de tracción y una prueba de compresión para hacer una evaluación. Los métodos de prueba respectivos se muestran a continuación.

<Método de prueba de flexión>

Usando un producto curado, se fabricó una pieza de prueba de acuerdo con el método basado en la norma JIS K 7171 para medir una tensión en el punto máximo, una deformación a la tensión máxima, una tensión a la rotura, una deformación a la rotura y un coeficiente de elasticidad. Además, se calculó una relación entre la tensión en el punto de rotura y la tensión en el punto máximo ((tensión en el punto de rotura/tensión en el punto máximo) × 100 (%)).

<Método de prueba de tracción>

Usando un producto curado, se fabricó una pieza de prueba de acuerdo con el método basado en la norma JIS K 7161-1 para medir una tensión en el punto máximo, un estiramiento en el punto máximo, una tensión a la rotura, un estiramiento a la rotura y un coeficiente de elasticidad.

<Método de prueba de compresión>

Usando un producto curado, se fabricó una pieza de prueba de acuerdo con el método basado en la norma JIS K 7181 para medir una tensión en el punto máximo, una tensión en el punto máximo y un coeficiente de elasticidad.

[Ejemplos 2 a 7, Ejemplos comparativos de 1 a 4]

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo 1 para obtener las mezclas respectivas, salvo para la mezcla mostrada en la Tabla 1. Los resultados obtenidos mediante la evaluación de las mezclas respectivas obtenidas se mostraron en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo compar. 1	Ejemplo compar. 2	Ejemplo compar. 3	Ejemplo compar. 4
EP-4901E	80	75	50	25	50	50	12,5	120	80	80	80
EP-4005	60	25	50	75	50	50	87,5	20			60
EP-4000*1									GO		
EPU-11F*2										60	
LECy	60	100	100	100	100	100	100	60	60	60	60
KAYAHARD AA	70	70	70	70	50	90	70	70	70	70	
JEFFAMINE T-403*3											70
Tiempo útil	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	mala
Prueba de flexión											
Tensión en el punto máximo (MPa)	122,4	148,1	141,3	126,0	141,5	137,4	114,4	149,6	142,0	133,8	-
Deformación a la tensión máxima (%)	5,7	4,7	6,0	5,4	6,2	5,7	5,3	6,2	6,0	6,0	-
Tensión a la rotura (MPa)	85,7	148,1	114,6	91,2	131,9	123,2	81,3	133,3	132,3	129,7	-

(continuación)

	Ejemplo	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo compar. 1	Ejemplo compar. 2	Ejemplo compar. 3	Ejemplo compar. 4
Deformación a la rotura (%)	11,7	4,7	10,3	10,9	8,3	8,4	11,0	9,4	8,0	7,0	-
Coefficiente de elasticidad (MPa)	3515,0	4055,0	3719,0	3574,0	3794,0	3809,0	3468,0	3812,0	3742,0	3454,0	-
Tensión en el punto de rotura/tensión en el punto máximo	70,0	100,0	81,1	72,4	93,2	89,7	71,1	89,1	93,2	96,9	-
Prueba de tracción											
Tensión en el punto máximo (MPa)	83,9	85,8	97,6	86,1	92,4	94,7	80,1	66,0	40,1	60,6	-
Estiramiento a la tensión máxima (%)	4,0	3,0	4,6	4,0	4,3	4,4	3,9	2,6	1,4	2,5	-
Tensión a la rotura (MPa)	83,2	85,8	92,9	71,3	92,4	80,2	63,9	66,0	40,1	60,6	-
Estiramiento a la rotura (%)	4,1	3,0	5,6	6,1	4,3	6,5	5,6	2,6	1,4	2,5	-
Coefficiente de elasticidad (MPa)	3130,0	3196,0	3167,0	3021,0	3027,0	3101,0	2876,0	3015,0	3036,0	2817,0	-
Prueba de compresión											
Tensión en el punto máximo (MPa)	125,5	153,4	136,3	122,3	131,1	126,9	116,3	133,7	144,9	149,9	-
Coefficiente de elasticidad (MPa)	2497,0	3207,0	3161,0	2852,0	2917,0	2721,0	2765,0	2270,0	2848,0	2589,0	-

*1 EP-4000: un material epoxidado de óxido de propileno de bisfenol A. 1 equivalente de producto de adición (un compuesto en el que los valores promedio de (a) y (b) corresponde a 1 respectivamente en la fórmula estructural de fórmula general (1)), fabricado por ADEKA CORPORATION, equivalente de epoxi: 320 g/eq.

*2 EPU-11F: resina epoxi modificada con uretano, fabricado por ADEKA CORPORATION, equivalente de epoxi: 320 g/eq.

*3 JEFFAMINE T-403: poliamina alifática que contiene una estructura de poliéter fabricada por Huntsman Corporation.

Como resulta evidente de la Tabla 1, se confirmó que el tiempo útil fue bueno en la composición de resina de la presente invención, y todos los elementos de la prueba de flexión, la prueba de tracción y la prueba de compresión fueron buenos en el producto curado de la composición de resina de la presente invención. En los productos curados obtenidos curando las composiciones de resina en los ejemplos comparativos de 1 a 3, los elementos de la prueba de flexión y la prueba de compresión fueron buenos. Sin embargo, con respecto a los elementos de la prueba de tracción, la tensión en el punto máximo y el estiramiento a la tensión máxima fueron menores que en el caso de la presente invención, por lo tanto, no pudieron obtenerse resultados suficientes. En el Ejemplo comparativo 4, dado que el tiempo útil fue corto, la procesabilidad disminuyó notablemente, como resultado, no se llevaron a cabo pruebas posteriores.

[Ejemplo 8]

Se introdujeron 25 g de ADEKA RESIN EP-4901E y 75 g de ADEKA RESIN EP-4005 como una resina epoxi (A), 100 g de LECy como una resina de cianato (B) y 70 g de KAYAHARD AA como un producto curado de amina aromática (C) que es líquido a 25 °C en un recipiente desechable de 500 ml para agitar con una espátula a 25 °C durante 5 minutos. Después de eso, se siguió agitando utilizando una máquina de agitación de sol y planeta para obtener una mezcla.

Se impregnaron 100 g de fibra de vidrio (UDR S14EU970-01190-00100-100000, fabricada por SAERTEX GmbH & Co. KG) con 33 g de la mezcla obtenida, usando un rodillo. Con respecto a la fibra de vidrio impregnada con resina, se midieron las propiedades de curado y el estado de la superficie de la fibra según se describe a continuación en el presente documento. Los resultados evaluados se muestran en la Tabla 2.

<Propiedades de curado>

La fibra de vidrio impregnada con resina se colocó en un tanque de agua a temperatura constante a 150 °C para medir

por tacto el tiempo de curado hasta que dicha fibra de vidrio se volvió pegajosa.

<Estado de la superficie de la fibra>

- 5 Con respecto al complejo de fibra y resina después del curado de la resina (plástico reforzado con fibra) que se obtuvo en el momento de confirmar las propiedades de curado como se indicó anteriormente, se llevó a cabo la prueba de flexión de acuerdo con el método basado en la norma JIS K 7017. La superficie de la sección transversal de plástico reforzado con fibra rota en la prueba de flexión se confirmó como se muestra a continuación, utilizando el microscopio electrónico de barrido (DSC 6220, fabricado por Seiko Instruments Inc.).

10

- A: La resina se adhiere a toda la superficie de la fibra.
- B: La resina se adhiere a una parte de la superficie de la fibra.
- C: La resina apenas se adhiere a la superficie de la fibra.

- 15 En el caso de A o B, el producto curado de resina se encuentra en estado de defecto cohesivo en el momento de la rotura en la prueba de flexión, y se puede confirmar que el producto curado y la fibra se adhieren firmemente entre sí. En el caso del estado de C, el producto curado de resina y la fibra están en estado de pelado interfacial en el momento de la rotura en la prueba de flexión, y se puede confirmar que el producto curado y la fibra no se adhirieron firmemente entre sí. La evaluación de A o B se consideró una aceptación. Los estados de A a C se muestran en las Figs. 1 a 3
- 20 respectivamente.

[Ejemplos de 9 a 16, Ejemplos comparativos de 5 a 8]

- 25 Con respecto a la fibra de vidrio impregnada con resina, las propiedades de curado y el estado de la superficie de la fibra se midieron llevando a cabo la misma operación que en el Ejemplo 8, salvo para la mezcla mostrada en la Tabla 2 o Tabla 3. Los resultados evaluados se muestran en la Tabla 2 y Tabla 3 respectivamente.

[Tabla 2]

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
EP-4901E	25	50		50	50	50	50	50	50
EP-4005	75	50	100	50	50	50	50	50	50
LECY	100	100	100	100	100	100	100	100	100
KAYAHARD AA	70	70	70	70	70	70	70	70	70
EP-4088S*4				2,7	5,4	10,8			
KBM-403*5							2,7	5,4	10,8
Tiempo de curado (h)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Evaluación de las condiciones de la superficie de la fibra	B	B	B	A	A	A	A	A	A
*4 EP-4088S: resina epoxi de tipo dicitlopentadieno fabricada por ADEKA CORPORATION									
*5 KBM-403: γ-glicidixipropil trietoxi silano fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.									

[Tabla 3]

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
EP-4901E	100	50		50
EP-4005				50
EP-4000		50	100	
LECy	100	100	100	100
KAYAHARD AA	70	70	70	
EH-3636AS*6				70
Tiempo de curado (h)	3	3	3	Sin curar
Evaluación de las condiciones de la superficie de la fibra	C	C	C	-
*6 EH-3636AS: agente de curado latente de tipo dicianidamida en polvo fabricado por ADEKA CORPORATION				

Como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 2, se confirmó que el plástico reforzado con fibra que usa la composición de resina de la presente invención cura a 150 °C durante 3 horas y el producto curado de resina se adhiere firmemente a la fibra cuando se verifica el estado de la superficie de la fibra después de la prueba de flexión. Esto demuestra que, la fibra se estira en la prueba de flexión, el producto curado de resina puede adaptarse al estiramiento de la fibra.

Además, en los Ejemplos 11 a 13 en los que se añadió la resina epoxi de tipo dicitropentadieno a la composición de resina como agente aditivo, y también en los Ejemplos 14 a 16 en los que el agente de acoplamiento de silano se añadió a la composición de resina como agente aditivo, se confirmó que las propiedades adhesivas se mejoraron aún más aumentando la cantidad de agente aditivo.

Como resulta evidente de la Tabla 3, en el caso de los Ejemplos comparativos del 5 al 7 que usan la composición de resina en la que no se usa el compuesto indicado por la fórmula general (1), el tiempo de curado fue el mismo que en el caso de los Ejemplos que usan la composición de resina de la presente invención. Sin embargo, se confirmó que el producto curado de resina no se adhirió firmemente a la superficie de la fibra, cuyo estado se verificó después de la prueba de flexión y se produjo el pelado interfacial de la superficie de la fibra en el producto de resina curado. Además, en el caso del Ejemplo comparativo 8, dado que la composición de resina no se curó, no se llevaron a cabo las pruebas posteriores. Como una razón para el hecho de que la composición de resina no se curó, se puede pensar que el agente de curado latente en polvo no podría penetrar en los espacios internos existentes entre las fibras y, como resultado, permanece en la superficie de la fibra, lo que causa una mala curación.

[Ejemplo 17]

Se introdujeron 25 g de ADEKA RESIN EP-4901E y 75 g de ADEKA RESIN EP-4005 como una resina epoxi (A), 100 g de LECy como una resina de cianato (B), 70 g de KAYAHARD AA como agente de curado de amina aromática (C) que es líquido a 25 °C y 0,27 g de NUBIAN BLACK TN-870 (un tinte negro de nigrosina fabricado por Orient Chemical Industries Co., Ltd.) como componente absorbible por radiación de energía activa (D), en un recipiente desechable de 500 ml para agitar con una espátula a 25 °C durante 5 minutos. Después de eso, se siguió agitando utilizando una máquina de agitación de sol y planeta para obtener una mezcla.

Se impregnaron 100 g de fibra de vidrio (UDR S14EU970-01190-00100-100000, fabricada por SAERTEX GmbH & Co. KG) con 33 g de la mezcla obtenida, usando un rodillo. La fibra de vidrio impregnada con la composición de resina se irradió con un haz de láser (potencia de salida: 10 W, longitud de onda de la luz: 915 nm) y se midió por tacto el tiempo de irradiación del haz de láser hasta que dicha fibra de vidrio dejó de ser pegajosa. Los resultados evaluados se muestran en la Tabla 4.

Una vez curada la composición de resina, se evaluó el estado de la superficie de la fibra de vidrio (plástico reforzado con fibra) de la misma manera que en los Ejemplos 8 a 16.

[Ejemplo 18]

Con respecto al plástico reforzado con fibra obtenido por curado, se midió el tiempo de irradiación de los rayos infrarrojos y se verificó el estado de la superficie de la fibra de vidrio realizando la misma operación que en el Ejemplo 17, salvo que la fibra de vidrio impregnada con la composición de resina se irradió con rayos infrarrojos, utilizando un calentador halógeno (QIR 200V 2000W/444, fabricado por Iwasaki Electric Co., Ltd.) en lugar de un haz de láser.

[Ejemplo 19]

Con respecto al plástico reforzado con fibra obtenido por curado, se midió el tiempo de irradiación de los rayos infrarrojos y se verificó el estado de la superficie de la fibra de vidrio realizando la misma operación que en el Ejemplo

17, salvo que la fibra de vidrio impregnada con la composición de resina se irradió con rayos infrarrojos, utilizando un calentador cerámico (FFE-1000, fabricado por NIPPON HEATER CO., LTD.) en lugar de un haz de láser.

[Ejemplo 20]

5 Con respecto al plástico reforzado con fibra obtenido por curado, se midió el tiempo de irradiación de los rayos infrarrojos y se verificó el estado de la superficie de la fibra de vidrio realizando la misma operación que en el Ejemplo 17, salvo que la fibra de vidrio impregnada con la composición de resina se irradió con rayos infrarrojos, utilizando un calentador de cuarzo (FQE-650, fabricado por NIPPON HEATER CO., LTD.) en lugar de un haz de láser.

10 [Ejemplos 21 y 22]

Con respecto al plástico reforzado con fibra obtenido por curado, se midió el tiempo de irradiación del haz de láser y se verificó el estado de la superficie de la fibra de vidrio realizando la misma operación que en el Ejemplo 17, salvo para la mezcla de acuerdo con la composición mostrada en la Tabla 4.

15 [Ejemplos 23 y 24]

Con respecto al plástico reforzado con fibra obtenido por curado, se midió el tiempo de irradiación de los rayos infrarrojos y se verificó el estado de la superficie de la fibra de vidrio realizando la misma operación que en el Ejemplo 18, salvo para la mezcla de acuerdo con la composición mostrada en la Tabla 4.

[Ejemplo 25]

25 Con respecto al plástico reforzado con fibra obtenido por curado, se midió el tiempo de curado hasta que la fibra de vidrio no era pegajosa y se verificó el estado de la superficie de la fibra de vidrio realizando la misma operación que en el Ejemplo 17, salvo que la fibra de vidrio impregnada con la composición de resina se curó en un tanque de agua a temperatura constante a 150 °C en lugar de un haz de láser.

30 [Ejemplos de 26 a 28]

Con respecto al plástico reforzado con fibra obtenido por curado, se midió el tiempo de irradiación de un haz de láser y se verificó el estado de la superficie de la fibra de vidrio realizando la misma operación que en el Ejemplo 17, salvo para la mezcla de acuerdo con la composición mostrada en la Tabla 4.

35 [Ejemplo Comparativo 9]

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 17 salvo que se combinó sin NUBIAN BLACK TN-870. Sin embargo, la resina no se curó a pesar de haber sido irradiada con un haz de láser durante 3 horas. Por lo tanto, no se realizaron evaluaciones posteriores.

40

[Tabla 4]

	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo compar. 9
EP4901E	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EP4005	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
LECY	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
KAYAHARD AA	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
NUBIAN BLACK TN-870	0,27	0,27	0,27	0,27	0,81	1,35	0,27	0,27	0,27	0,135	0,068	0,027	
EP-4088S*1							10,8						
KBM-403*2								10,8					
Tiempo de irradiación del haz de láser/rayos infrarrojos (seg.)	0,25	27	75	90	27	27	27	27		1,3	2	27	Sin curar
Tiempo de curado (h)	-	-	-	-	-	-	-	-	3 horas	-	-	-	-
Evaluación de las condiciones de la superficie de la fibra	B	B	B	B	B	B	A	A	B	B	B	B	
*1 EP-4088S: resina epoxi de tipo dicitopentadieno fabricada por ADEKA CORPORATION *2 KBM-403: γ-glicidoxipropil trietoxisilano fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.													

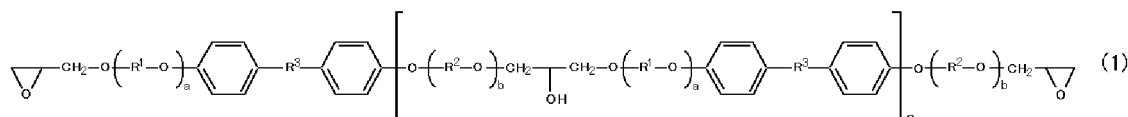
Como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 4, se confirmó que, con respecto al plástico reforzado con fibra que usa la composición de resina de la presente invención en la que está contenido el componente absorbible por radiación de energía activa (D), el producto curado de resina se adhiere firmemente a la fibra. Esto demuestra que, la fibra se estira en la prueba de flexión, el producto curado de resina puede adaptarse al estiramiento de la fibra. Además, se confirmó que, en los Ejemplos de la presente invención en los que el curado se llevó a cabo mediante la radiación de energía activa, la resina se puede curar en un tiempo muy corto en comparación con el curado por calor. Asimismo, se confirmó que, en los casos del Ejemplo 23 en el que se añade la resina epoxi de tipo dicitopentadieno a la composición de resina y del Ejemplo 24 en el que el agente de acoplamiento de silano se añade a la composición de resina como agente aditivo, las propiedades adhesivas se mejoran aún más.

Aplicabilidad industrial

La composición de resina de la presente invención tiene un tiempo útil prolongado y todos los componentes de la composición pueden penetrar en el interior de los espacios existentes entre las fibras, por lo tanto, se puede proporcionar el plástico reforzado con fibra de la presente invención que tiene una excelente resistencia térmica y tenacidad. El plástico reforzado con fibra de la presente invención se puede aplicar a diversas aplicaciones de uso tales como un automóvil, un barco, una hoja de molino de viento, un material de techo y artículos deportivos. Por lo tanto, la presente invención es extremadamente útil en el campo industrial.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina para plástico reforzado con fibra, que comprende una resina epoxi (A), una resina de cianato (B) y al menos un agente de curado de amina aromática (C) que es líquido a 25 °C, el cual es al menos uno seleccionado de metafenilendiamina, un diaminodifenilmetano, un diaminodimetildifenilmetano, un diaminodietildifenilmetano, un diaminodietiltolueno, una 1-metil-3,5-bis(metil-2,4-bencenodiamina y una 1-metil-3,5-bis(metil-2,6-bencenodiamina, en donde del 20 al 100 por ciento en masa de la resina epoxi (A) anteriormente mencionada es un compuesto epoxi expresado por la siguiente fórmula general (1);

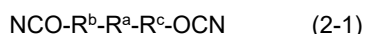


en donde (a) y (b) expresan cada uno independientemente un número entero de 2 a 10, (c) expresa un número entero de 0 a 3, R¹ y R² expresan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo bivalente que tiene de 2 a 5 átomos de carbono y R³ expresa un enlace sencillo, un grupo metileno o -C(CH₃)₂;

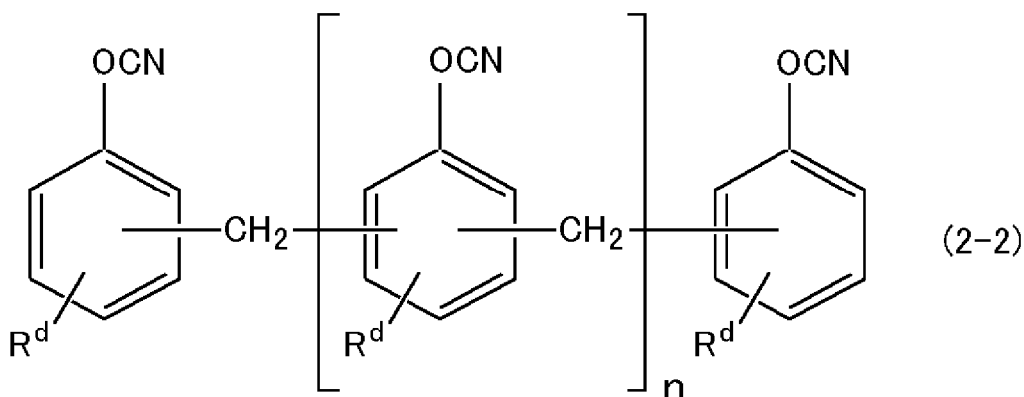
en donde además está contenido un componente absorbible por radiación de energía activa (D) y en donde la cantidad de componente absorbible por radiación de energía activa (D) usada varía de 0,001 a 1 por ciento en masa con respecto a la cantidad total de la composición de resina.

2. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina epoxi (A) anteriormente mencionada contiene de 3 a 15 por ciento en masa de resina epoxi de tipo dicitlopentadieno.

3. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la resina de cianato (B) comprende al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en un compuesto expresado por la siguiente fórmula general (2-1), un compuesto expresado por la siguiente fórmula general (2-2), y prepolímeros de los mismos;

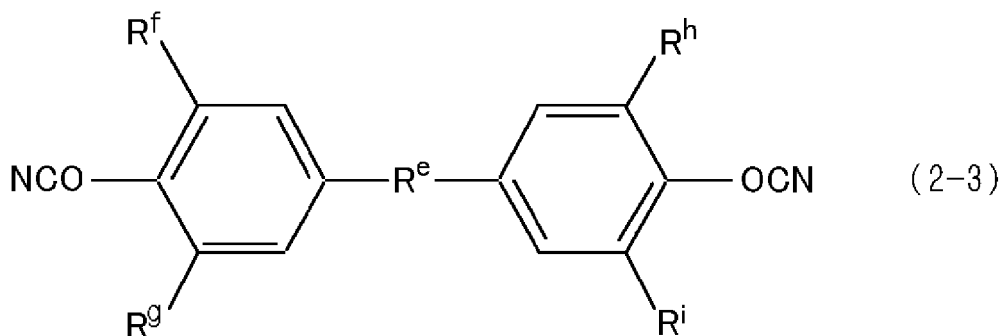


en donde, R^a indica un grupo hidrocarburo bivalente, R^b y R^c indican cada uno independientemente un grupo fenileno sin sustituir o un grupo fenileno sustituido con 1 a 4 grupos alquilo;

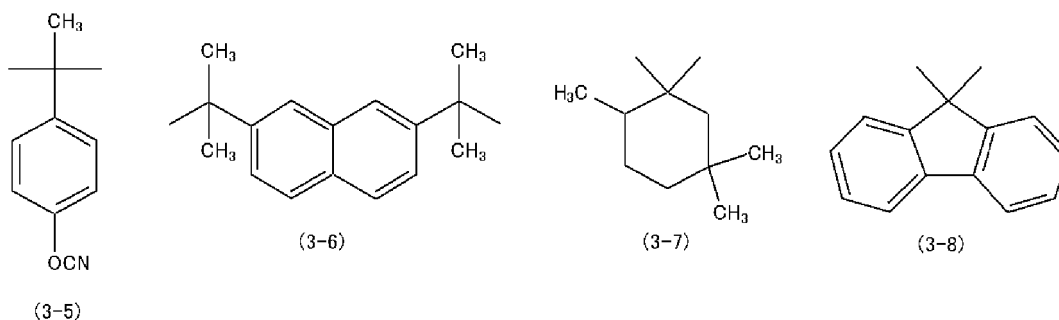
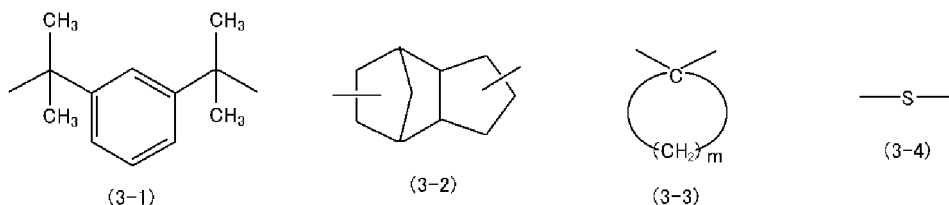


en donde, (n) indica un número entero de 1 a 10, R^d indica un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

4. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la resina de cianato (B) es al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en el compuesto expresado por la siguiente fórmula general (2-3), y el prepolímero del mismo;



en donde R^e indica un enlace sencillo, un grupo metileno, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, o uno cualesquiera grupos funcionales indicados por las siguientes fórmulas generales de (3-1) a (3-8), R^f , R^g , R^h y R^i cada uno indica independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.



en este sentido, (m) en la fórmula general anterior (3-3) indica un número entero de 4 a 12.

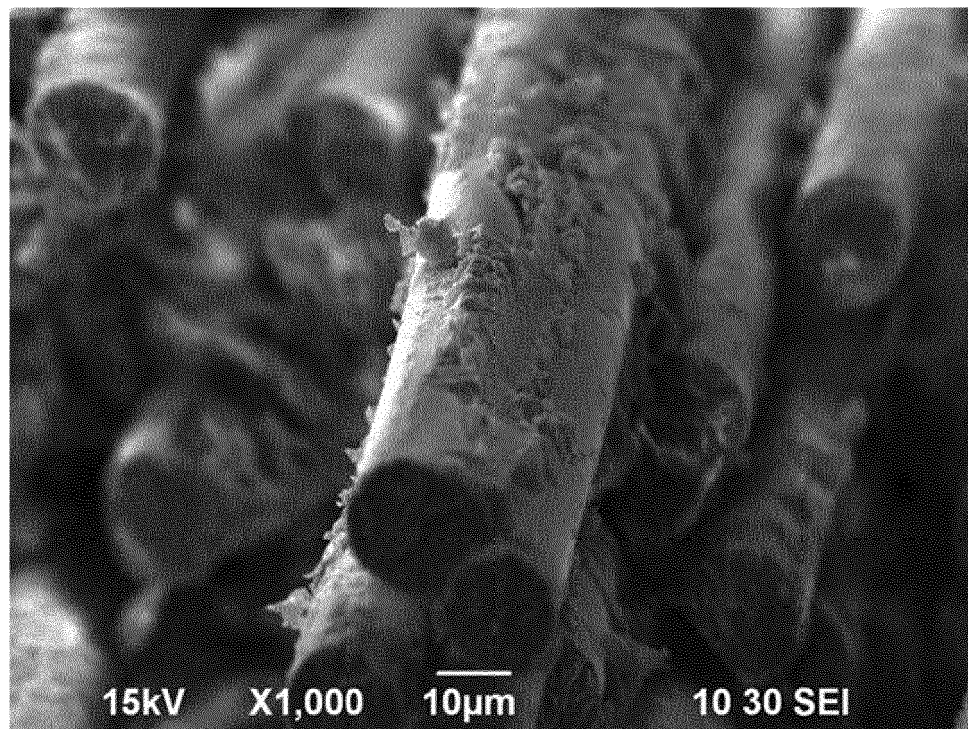
5. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cantidad de resina de cianato (B) utilizada es de 50 a 120 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de compuesto epoxi que contiene un grupo epoxi en la composición.
6. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el agente de curado de amina aromática (C) es al menos un compuesto seleccionado de diaminodifenilmetano, diaminodietil difenilmetano y diaminodietiltolueno.
7. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la cantidad utilizada del agente de curado de amina aromática (C) varía de 40 a 90 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de compuesto epoxi que tiene un grupo epoxi en la composición.
8. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el componente absorbible por radiación de energía activa (D) es un compuesto nigrosina.
9. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde además está contenido un agente de acoplamiento de silano.
10. La composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la cantidad del agente de acoplamiento de silano anteriormente mencionado varía de 7 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de compuesto epoxi que tiene un grupo epoxi en la composición.
11. Un producto curado que se puede obtener curando la composición que contiene la composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Un plástico reforzado con fibra de alta resistencia obtenido curando la composición que contiene uniformemente la composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y la fibra de refuerzo.

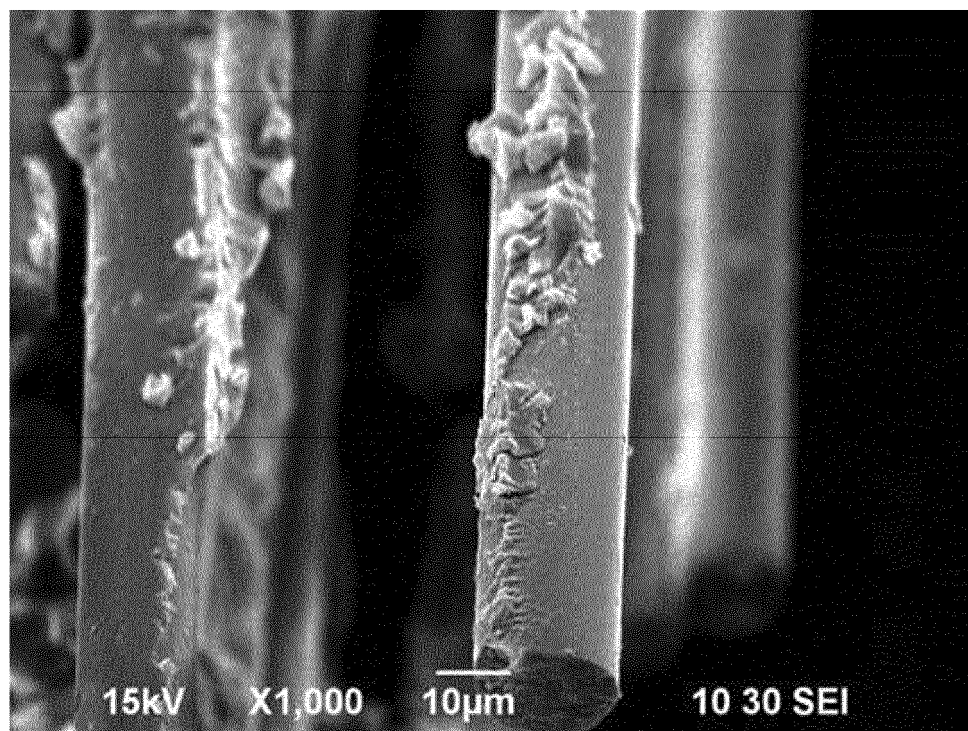
5 13. Un método para producir el plástico reforzado con fibra de alta resistencia, en donde la composición, que contiene uniformemente la composición de resina para plástico reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y la fibra de refuerzo, se cura mediante radiación de energía activa.

10 14. El método para producir el plástico reforzado con fibra de alta resistencia de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la radiación de energía activa utilizada es el haz de láser y/o los rayos infrarrojos.

[Fig. 1]



[Fig.2]



[Fig.3]

