

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 987 828**

(51) Int. Cl.:

C08G 73/12	(2006.01)	C08K 5/3492	(2006.01)
C09J 11/06	(2006.01)	C08L 79/08	(2006.01)
C08L 101/00	(2006.01)	C08L 81/06	(2006.01)
C09J 201/00	(2006.01)	C09J 179/08	(2006.01)
C08L 79/00	(2006.01)	C08L 71/00	(2006.01)
C08J 5/24	(2006.01)		
C09J 7/21	(2008.01)		
C09J 7/35	(2008.01)		
C08G 73/10	(2006.01)		
C08K 5/3415	(2006.01)		

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2019 PCT/JP2019/046183**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2020 WO20111065**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2019 E 19890174 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024 EP 3889207**

(54) Título: **Composición de resina termoendurecible, adhesivo de película, preimpregnado y método de producción de los mismos**

(30) Prioridad:

29.11.2018 JP 2018224300

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

18.11.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**HORIKAWA, MIKI;
SUZUKI, TAKAYA y
KUWAHARA, HIROAKI**

(74) Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 987 828 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 termoendurecible, adhesivo de película, preimpregnado y método de producción de los mismos

5 CAMPO

10 [0001] La presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible, un adhesivo de película que contiene la composición de resina termoendurecible, un preimpregnado y métodos de producción de los mismos. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible que tiene excelente adhesividad a un metal, un adhesivo de película que contiene la composición de resina termoendurecible, un preimpregnado que contiene la composición de resina termoendurecible y métodos de producción de los mismos.

ANTECEDENTES

15 [0002] Las composiciones de resina termoendurecible y los adhesivos de película que contienen las composiciones de resina termoendurecible se utilizan ampliamente como varios adhesivos. Sin embargo, en aplicaciones donde se requiere alta resistencia, tales como miembros estructurales de aeronaves, cuando un material compuesto reforzado con fibra y un material metálico se adhieren entre sí usando un adhesivo de película, puede no obtenerse suficiente resistencia adhesiva. Por lo tanto, generalmente se adopta un método para aumentar la fuerza adhesiva tratando la superficie del material metálico. Sin embargo, el tratamiento superficial del material metálico requiere una operación complicada antes del proceso de adhesión, y existe el problema de que lleva tiempo y esfuerzo. Además, un compuesto halogenado que contiene un elemento como el cloro se utiliza generalmente para el tratamiento superficial del material metálico. Los compuestos halogenados se clasifican como sustancias nocivas ambiental y toxicológicamente desfavorables (toxicidad, sensibilización y carcinogenicidad), y existe preocupación por su influencia en el medio ambiente.

25 [0003] La literatura de patentes 1 describe un método de tratamiento de superficies para un material metálico, que no utiliza una imprimación adhesiva para facilitar la adhesión. Además, la literatura de patentes 2 describe un método de tratamiento superficial para un material metálico, que no utiliza un compuesto halógeno. Sin embargo, estos métodos requieren la formación de una capa de conversión química a través del tratamiento superficial, y aún requieren una operación complicada.

Literatura de patentes

35 [0004] Literatura de patentes 1: JP 2016-524629 A; Bibliografía de patentes 2: JP 2014-047353 A. US4526835A se refiere a una placa de circuito impreso de múltiples capas con alta precisión dimensional y un proceso para la producción de la misma. El documento JPS5655427A se refiere a una composición de resina termoendurecible que tiene una excelente resistencia al calor. El documento JP4968044B2 se refiere a un método para producir un compuesto de poliimida que tiene un grupo 2,4-diaminotriazina y un grupo maleimida N-sustituido insaturado en una estructura de poliimida, y una lámina metálica que contiene el compuesto de poliimida, resistencia al calor, resistencia a la humedad y dificultad. El documento JP5200488B2 se refiere a una lámina de cobre recubierta de resina para una placa de circuito impreso multicapa y una placa de circuito impreso multicapa, y más específicamente, adhesión de lámina metálica, resistencia al calor, resistencia a la humedad, resistencia a la llama, resistencia al calor con propiedades metálicas y dieléctricas (constante dieléctrica específica. JPS5439495A se refiere a una composición de resina que es excelente en resistencia al calor, resistencia a la humedad y estabilidad de almacenamiento y que se puede curar en una resina resistente al calor.

45 RESUMEN – Problema técnico

50 [0005]] Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina termoendurecible que tenga una excelente adhesividad a un material metálico independientemente de la presencia o ausencia de un tratamiento superficial del material metálico. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un adhesivo en forma de película o preimpregnado formado usando esta composición de resina termoendurecible, y métodos de producción de la misma.

SOLUCIÓN AL PROBLEMA

55 [0006] Los presentes inventores han encontrado que una composición de resina termoendurecible que contiene un compuesto de bismaleimida y un compuesto de triazina que tiene una estructura predeterminada puede resolver los problemas descritos anteriormente, y han completado la presente invención.

[0007] A continuación, se describe la presente invención que resuelve el problema anterior.

60 [0008] [1] Una composición de resina termoendurecible que contiene un compuesto de bismaleimida, un compuesto de triazina que tiene una estructura de diaminotriazina y una resina termoplástica, en donde la composición de resina termoendurecible contiene de 0,1 a 30 partes en masa del compuesto de triazina basado en 100 partes en masa del compuesto de bismaleimida; y en donde el compuesto de triazina se selecciona de las fórmulas químicas (12) a (14). En cada una de las fórmulas químicas (12), (13) y (14), R es una cadena alifática que tiene de 1 a 15 átomos de carbono.

La invención según [1] se refiere a una composición de resina termoendurecible que contiene un compuesto de bismaleimida y un compuesto de triazina que tiene una estructura predeterminada. Esta composición de resina termoendurecible también se usa como material para el adhesivo de película según [2] a continuación y el preimpregnado según [7] a continuación.

[2] Un adhesivo de película que contiene: una fibra de material base; y una composición de resina termoendurecible según [1].

[4] El adhesivo de película de acuerdo con [2], en el que la fibra de material base es una fibra de vidrio o una fibra de carbono.

[5] El adhesivo de película según [2] o [3], que tiene un peso superficial de 50 a 1500 g/m².

Las invenciones de acuerdo con [2] a [4] se dirigen a un adhesivo en forma de película en el que la composición de resina termoendurecible de acuerdo con [1] está soportada por una fibra de material base.

[5] Un método para producir el adhesivo de película de acuerdo con [2], que incluye integrar la fibra de material base y la composición de resina termoendurecible de [1].

[6] El método para producir el adhesivo de película de acuerdo con [5], en el que la integración es la impregnación de la composición de resina termoendurecible en la fibra de material base.

[7] Un preimpregnado que contiene: una fibra de refuerzo; y la composición de resina termoendurecible de acuerdo con [1] impregnada en una capa de fibra de refuerzo hecha de la fibra de refuerzo.

[8] El preimpregnado de acuerdo con [7], en el que la fibra de refuerzo es una fibra de carbono.

20 [0009] Las invenciones de acuerdo con [7] o [8] se refieren a un preimpregnado en el que la composición de resina termoestable de acuerdo con [1] se impregna en la fibra de refuerzo.

[0010] [9] Un método para producir un preimpregnado, que incluye integrar una fibra de refuerzo y la composición de resina termoestable de acuerdo con [1].

Efectos ventajosos de la invención

[0011] La composición de resina termoendurecible de la presente invención y el adhesivo de película que la contiene tienen, particularmente, alta adhesividad a metales.

Descripción de las realizaciones

[0012] A continuación, se describirán en detalle la composición de resina termoendurecible, el adhesivo de película, el preimpregnado y los métodos de producción de los mismos de acuerdo con la presente invención.

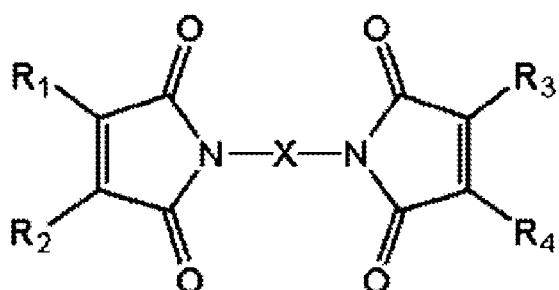
[0013] (1) Composición de resina termoendurecible

La composición de resina termoendurecible de la presente invención contiene un compuesto de bismaleimida y un compuesto de triazina que tiene una estructura de diaminotriazina. Este compuesto de triazina se disuelve en el compuesto de bismaleimida durante una reacción de curado, y el grupo NH₂ del anillo de triazina forman un enlace de coordinación con el metal para mejorar la adhesividad al material metálico.

[0014] (1-1) Compuesto de bismaleimida.

Como compuesto de bismaleimida (en adelante, también denominado "IMC") mezclado en la presente composición de resina termoendurecible, se puede usar un compuesto de bismaleimida convencionalmente conocido. Por ejemplo, se puede mencionar un compuesto de bismaleimida representado por la siguiente fórmula química (1).

[Fórmula química 1]



Fórmula química (1)

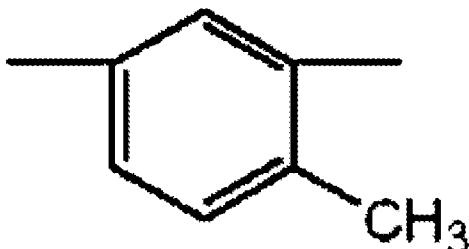
[0015] En la fórmula química (1), R₁ a R₄ representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en -H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -F, -Cl, -Br e -I. X se describirá más adelante.

5 [0016] En la presente invención, el compuesto de bismaleimida puede ser una bismaleimida aromática o una bismaleimida alifática. En la presente invención, la cantidad de bismaleimida aromática con respecto a todo el compuesto de bismaleimida contenido en la composición de resina termoendurecible es preferiblemente del 70% en masa o más. Además, en la presente invención, la cantidad total del compuesto de bismaleimida con respecto a la cantidad total de la composición de resina termoendurecible es preferiblemente del 10% en masa o más, más preferiblemente del 20% en masa o más, particularmente preferiblemente del 30% en masa o más.

10 [0017] (1-1-1) Compuesto aromático de bismaleimida

Cuando el compuesto de bismaleimida contiene una estructura de anillo aromático (en adelante, también denominado "compuesto de bismaleimida aromático"), X en la fórmula química (1) es preferiblemente una estructura descrita en las siguientes fórmulas químicas (2) a (8).

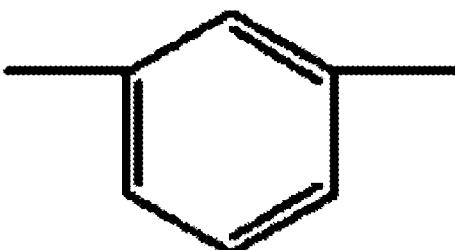
15 [Fórmula química (2)]



20 Fórmula química (2)

25

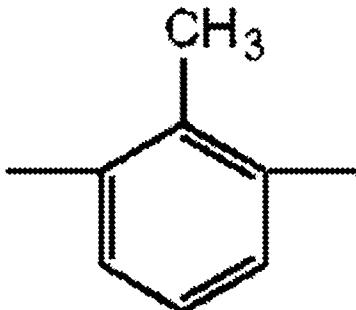
[Fórmula química 3]



30 Fórmula química (3)

35

40 [Fórmula química 4]



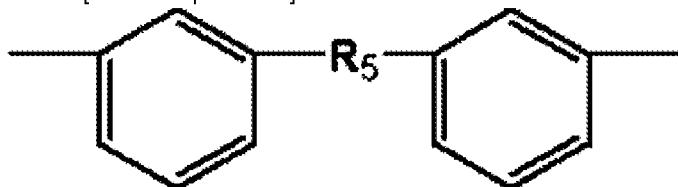
45 Fórmula química (4)

50

60

65

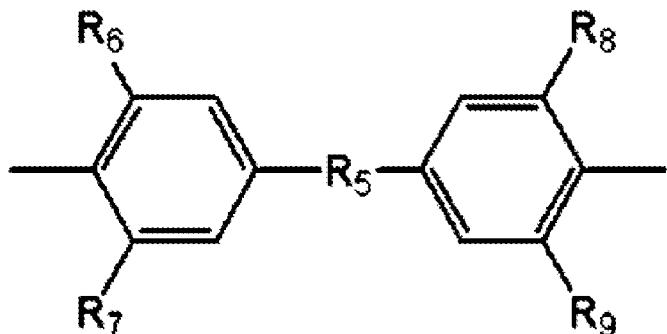
[Fórmula química 5]



10 Fórmula química (5)

[0018] En la fórmula química (5), R₅ representa -CH₂- , -C(CH₃)₂- , -O- , o -SO₂-.

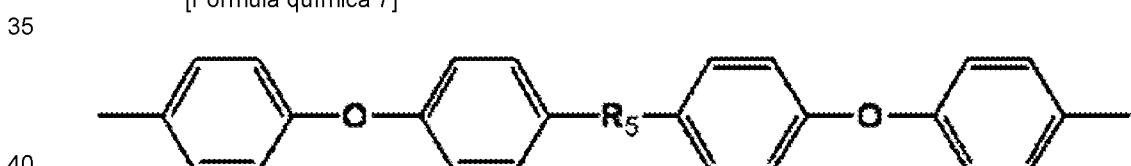
[Fórmula química 6]



30 Fórmula química (6)

[0019] En la fórmula química (6), R₅ representa -CH₂- , -C(CH₃)₂- , -O- , o -SO₂- . Además, R₆ a R₉ representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en -H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -F, -Cl, -Br y -I.

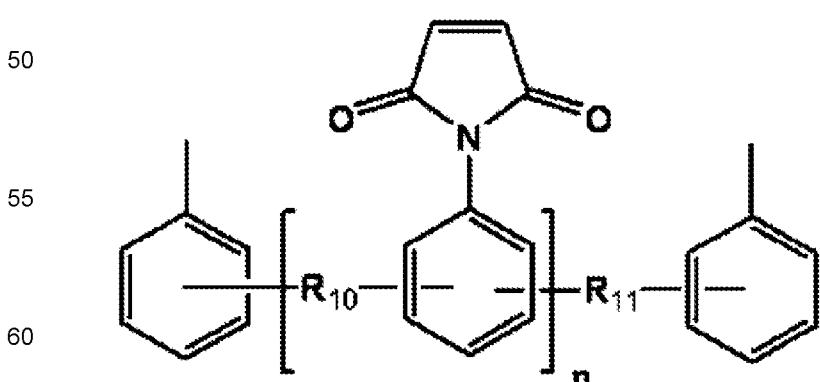
[Fórmula química 7]



45 Fórmula química (7)

[0020] En la fórmula química (7), R₅ representa -CH₂- , -C(CH₃)₂- , -O- , o -SO₂-.

[Fórmula química 8]



65 Fórmula química (8)

[0021] En la fórmula química (8), R₁₀ a R₁₁ representan cada uno independientemente -CH₂- , -C(CH₃)₂- , -O- o -SO₂- . En la fórmula química (8), n es de 0 a 0,5.

[0022] Ejemplos de tales compuestos de bismaleimida aromática pueden incluir N,N'-4,4'-difenilmetano bismaleimida, N,N'-4,4'-difenil éter bismaleimida y N,N'-m-fenileno bismaleimida. N,N'-p-fenilenbismaleimida, N,N'-m-toluenobismaleimida, N,N'-bifenilenbismaleimida, N,N'-4,4'-(3,3'-dimetilbifenilen)bismaleimida, 2,2-bis[4-(4-maleimidafenoxy)fenil]propano, 3,3'-dimetil-5,5'-diethyl-4,4'-difenilmetanobismaleimida, 4-metil-1,3-fenilenbismaleimida, N,N'-4,4'-difenisulfonabismaleimida y N,N'-4,4'-benzofenonabismaleimida.

5

[0023] Desde el punto de vista de la resistencia al calor tras el curado térmico, la bismaleimida de N,N'-4,4'-difenilmetano, la bismaleimida de N,N'-4,4'-difeniléter, la bismaleimida de N,N'-m-toluylene, la 2,2-bis[4-(4-maleimidafenoxy)fenil]propano, la bismaleimida de 4-metil-1,3-fenileno, la N,N'-4,4'-difenisulfonabismaleimida y N,N'-4,4'-benzofenona bismaleimida son preferidas, y N,N'-4,4'-difenilmetano bismaleimida, N,N'-4,4'-difenil éter bismaleimida, N,N'-m-toluylene bismaleimida, 2,2-bis[4-(4-maleimidafenoxy)fenil]propano, y 4-metil-1,3-fenileno bismaleimida son particularmente preferidas. Estos compuestos aromáticos de bismaleimida pueden utilizarse solos, o pueden emplearse dos o más de ellos en combinación.

15

[0024] El contenido del compuesto de bismaleimida aromática en la presente composición de resina termoendurecible es preferiblemente del 10 al 80% en masa, más preferiblemente del 20 al 65% en masa, particularmente preferiblemente del 25 al 60% en masa, basado en la masa total de la presente composición de resina termoendurecible. Cuando el contenido del compuesto de bismaleimida aromática es inferior al 10% en masa, la resistencia al calor del adhesivo de película preparado usando la presente composición de resina termoendurecible tiende a ser baja. Cuando el contenido del compuesto de bismaleimida aromática supera el 80% en masa, la manejabilidad del adhesivo de película preparado usando la presente composición de resina termoendurecible tiende a ser baja.

20

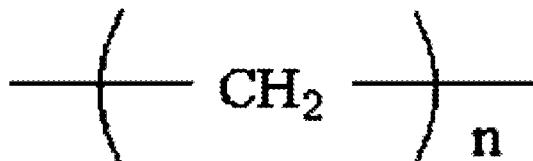
[0025] (1-1-2) Compuesto alifático de bismaleimida

Cuando el compuesto de bismaleimida no contiene una estructura de anillo aromático (en adelante, también denominado "compuesto de bismaleimida alifático"), X en la fórmula química (1) es preferiblemente una estructura descrita en las siguientes fórmulas químicas (9) a (11).

25

[Fórmula química 9]

30



35

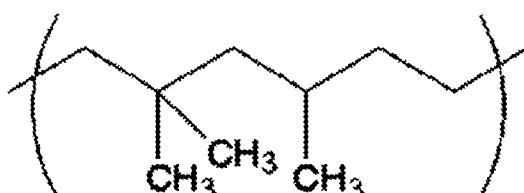
Fórmula química (9)

40

[0026] En la fórmula química (9), n es un número entero de 10 o menos, preferiblemente 1, 2, 3, 4 o 6.

[Fórmula química 10]

45



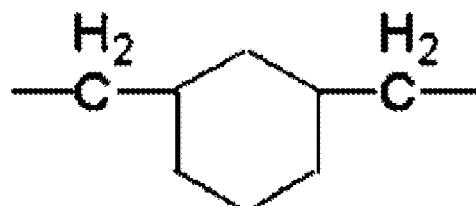
50

Fórmula química (10)

55

[Fórmula química 11]

60



65

Fórmula química (11)

[0027] Algunos ejemplos de estos compuestos alifáticos de bismaleimida pueden ser la 1,6'-bismaleimida-(2,2,4-trimetil)hexano, la bismaleimida de hexametilendiamina, la bismaleimida de N,N'-1,2-etileno, la bismaleimida de N,N'-1,3-propileno y la bismaleimida de N,N'-1,4-tetrametileno. La 1,6'-bismaleimida-(2,2,4-trimetil)hexano y la bismaleimida de hexametilendiamina son particularmente preferidas. Los compuestos alifáticos de bismaleimida pueden utilizarse solos, o dos o más de ellos en combinación.

[0028] El contenido del compuesto de bismaleimida alifática en la presente composición de resina termoendurecible es preferiblemente del 3 al 30% en masa, preferiblemente del 5 al 20% en masa, particularmente preferiblemente del 7 al 15% en masa, basado en la masa total de la presente composición de resina termoendurecible. Cuando la cantidad del compuesto de bismaleimida alifática mezclado es inferior al 3% en masa, la manejabilidad del adhesivo de película preparado usando la presente composición de resina termoendurecible tiende a disminuir. Cuando el contenido del compuesto de bismaleimida alifática excede el 30% en masa, la resistencia al calor del producto curado de la presente composición de resina termoestable tiende a disminuir.

[0029] (1-2) Compuesto de Triazina.

El compuesto de triazina usado en la presente invención es un compuesto de triazina que tiene una estructura de diaminotriazina y representado por las siguientes fórmulas químicas (12) a (14).

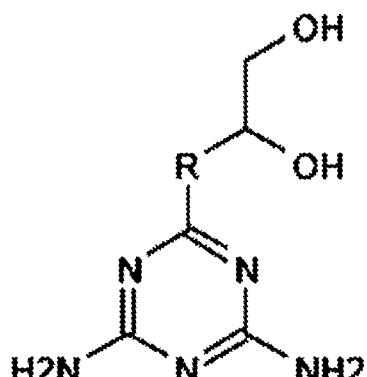
[Fórmula química 12]

20

25

30

35



Fórmula química (12)

[0030] En la fórmula química (12), R es una cadena alifática que tiene de 1 a 15 átomos de carbono.

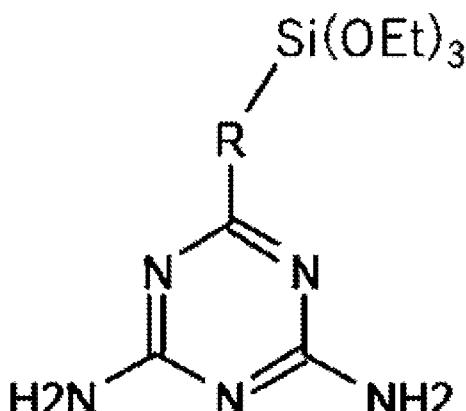
40

[Fórmula química 13]

45

50

55

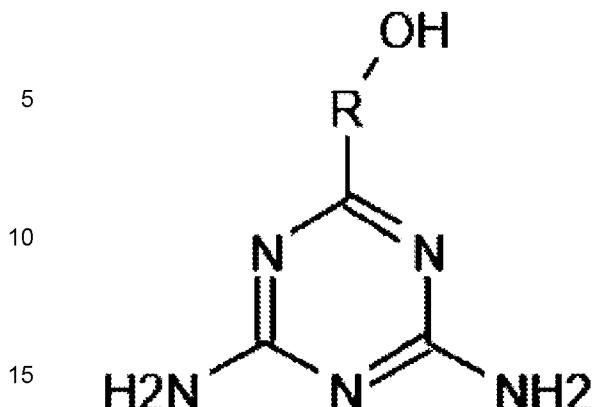


60 Fórmula química (13)

[0031] En la fórmula química (13), R es una cadena alifática que tiene 1 a 15 átomos de carbono.

65

[Fórmula química 14]



Fórmula química (14)

[0032] En la fórmula química (14), R es una cadena alifática que tiene de 1 a 15 átomos de carbono.

[0033] En la presente invención, como compuesto de triazina que tiene una estructura de diaminotriazina, es preferible un compuesto que tiene un grupo OH, y es preferible un compuesto que tiene dos o más grupos OH. El compuesto que tiene un grupo OH puede mejorar aún más la adhesividad entre el metal y la resina, ya que el grupo OH contribuye a la adhesividad a la resina, además de la adhesividad al metal.

[0034] Además, en la presente invención, el compuesto de triazina que tiene una estructura de diaminotriazina tiene preferiblemente un punto de fusión de 100°C o superior. El compuesto de triazina que tiene una estructura de diaminotriazina, que tiene un punto de fusión de 100 °C o superior, es particularmente preferible como adhesivo de película para paneles sándwich de panal debido a sus excelentes propiedades de formación de filetes. El filete es una piscina de resina formada en una parte final del panal debido a una disminución de la viscosidad de la resina al mismo tiempo que aumenta la temperatura durante el moldeo. La formación del filete aumenta el área adhesiva y mejora la adhesividad entre el panal y el material de la piel.

[0035] El contenido del compuesto de triazina en la presente composición de resina termoendurecible es de 0,1 a 30 partes en masa, más preferiblemente de 1 a 20 partes en masa, particularmente preferiblemente de 1 a 10 partes en masa, basado en 100 partes en masa del compuesto de bismaleimida contenido en la presente composición de resina termoendurecible. Si es inferior a 0,1 partes en masa, la adherencia al material metálico tiende a disminuir.

[0036] En la presente composición de resina termoendurecible, el compuesto de triazina puede dispersarse en el compuesto de bismaleimida, o puede disolverse parcial o totalmente en el compuesto de bismaleimida. El compuesto de triazina no disuelto se disuelve en el compuesto de bismaleimida tras el calentamiento durante la reacción de curado.

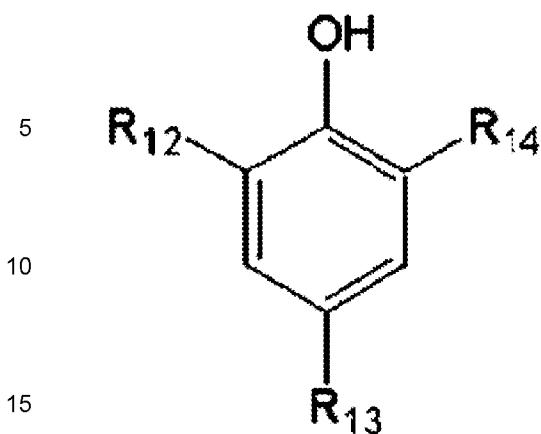
15 [0027] (1,2) Correspondence

[0037] (1-3) Correccionante
La composición de resina termoendurecible de la presente invención contiene preferiblemente un correactivo. El correactivo es preferiblemente líquido a temperatura ambiente. Ejemplos de tales correactivos incluyen alquenilfenoles y/o éteres de alquenilfenol.

[0038] El alquenilfenol éter se obtiene haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un haluro de alquenilo. El alquenilfenol se puede obtener por transposición de Claisen de éter de alquenilfenol (JP S52-994 A). El alquenilfenol y/o el compuesto de alquenilfenol éter puede contener una estructura de transición del mismo.

55 [0039] Como alquenilfenol y/o alquenilfenol éter, son preferibles alifeno, metalifeno o sus éteres. En particular, son preferibles los compuestos que tienen las siguientes fórmulas químicas (15) a (19).

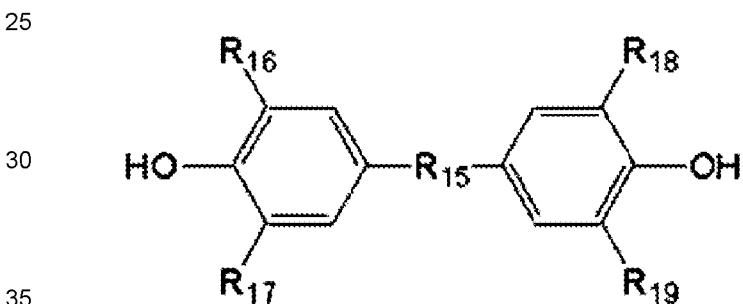
[Fórmula química 15]



Fórmula química (15)

[0040] En la fórmula química (15), R₁₂, R₁₃ y R₁₄ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alilo o un grupo propenilo. Siempre que al menos uno de R₁₂, R₁₃ y R₁₄ sea un grupo alquenilo que tenga de 2 a 10 átomos de carbono.

[Fórmula química 16]

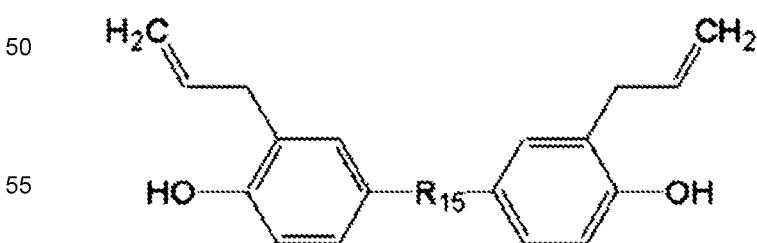


Fórmula química (16)

[0041] En la fórmula química (16), R₁₅ es un enlace directo, -CH₂- , -C(CH₃)₂—, _O~, -S-, -SO-, o -SO₂- . R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alilo o un grupo propenilo. Siempre que al menos uno de R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉ sea un grupo alquenilo que tenga de 2 a 10 átomos de carbono.

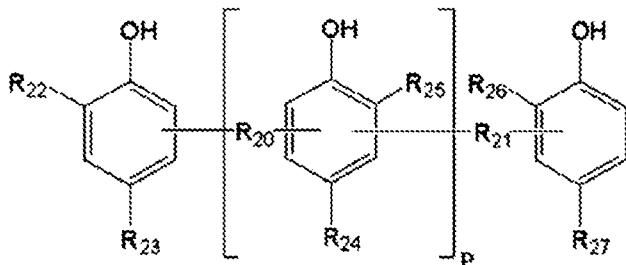
45 [0042] Entre las fórmulas químicas (16), es particularmente preferible un compuesto de la siguiente fórmula química (17).

[Fórmula química 17]



Fórmula química (17)

[0043] En la fórmula química (17), R₁₅ representa un enlace directo, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, -S-, -SO- o -SO₂-.

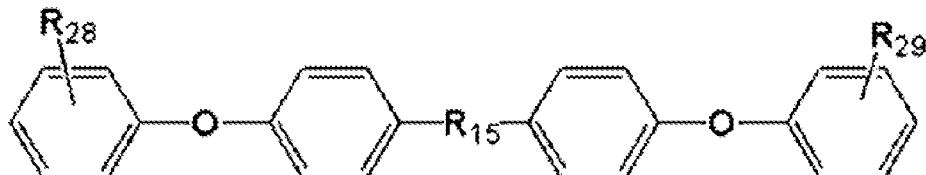


Fórmula química (18)

15

[0044] En la fórmula química (18), R₂₀ y R₂₁ son enlaces directos, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, -S-, -SO-, o -SO₂- . R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, y R₂₇ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alilo o un grupo propenilo. Siempre que al menos uno de R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ y R₂₇ sea un grupo alquenilo que tenga de 2 a 10 átomos de carbono. P es un número entero de 0 a 10.

[Fórmula química 19]



Fórmula química (19)

35

[0045] En la fórmula química (19), Ris representa un enlace directo, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, -S-, -SO-, o -SO₂- . R₂₈ y R₂₉ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alilo o un grupo propenilo. Siempre que al menos uno de R₂₈ y R₂₉ sea un grupo alquenilo que tenga de 2 a 10 átomos de carbono.

40

[0046] Ejemplos de tales compuestos de alquenilfenoles o alquenilfenol éter pueden incluir O,O'-dialil bisfenol A, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dialildifenilo, bis(4-hidroxi-3-alifenil)metano, 2,2'-bis(4-hidroxi-3,5-dialilfenil)propano, 2,2'-dialil bisfenol F, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dialildifenil éter y 4,4'-bis-O-propenilfenoxibenzofenona. Entre estos, O,O'-dialil bisfenol A, 2,2'-bis(4-hidroxi-3,5-dialilfenil)propano, 2,2'-dialil bisfenol F y similares son preferibles debido a un alto punto de transición vitrea después del curado térmico. 0,0'-dialil bisfenol A es particularmente preferible porque disminuye la viscosidad de la composición de resina. En la presente composición de resina termoendurecible, pueden usarse alquenilfenoles y/o éteres de alquenilfenol solos, o pueden usarse dos o más de los mismos en combinación.

45

[0047] El alquenilfenol y/o el compuesto de alquenilfenol éter funciona como agente de curado para el compuesto de bismaleimida. La cantidad del compuesto de alquenilfenol y/o éter de alquenilfenol mezclado en la presente composición de resina termoendurecible es preferiblemente del 5 al 70% en masa, más preferiblemente del 10 al 50% en masa, particularmente preferiblemente del 15 al 40% en masa. La presente composición de resina termoendurecible contiene apropiadamente un compuesto de alquenilfenol y/o un compuesto de éter de alquenilfenol dentro del intervalo predeterminado descrito anteriormente para que se pueda ajustar la viscosidad y se pueda obtener una buena manejabilidad. El contenido del compuesto de alquenilfenol y/o éter de alquenilfenol en la presente composición de resina termoendurecible es preferiblemente de 10 a 400 partes en masa, más preferiblemente de 25 a 250 partes en masa, particularmente preferiblemente de 40 a 150 partes en masa, basado en 100 partes en masa del compuesto de bismaleimida contenido en la presente composición de resina termoendurecible. La proporción de cantidad de mezcla del compuesto de alquenilfenol y/o el éter de alquenilfenol al compuesto de bismaleimida se establece en este intervalo, de modo que se puede obtener una composición de resina termoendurecible que tiene excelente manejabilidad y que proporciona excelentes propiedades mecánicas del producto curado.

60

[0048] (1-4) Resina termoplástica

La presente composición de resina contiene una resina termoplástica. Como resina termoplástica, se puede utilizar una resina termoplástica conocida. Ejemplos de resina termoplástica incluyen polietersulfona, polisulfona, polieterimida y poliimida.

65

[0049] Cuando se mezcla la resina termoplástica, el contenido de la misma es preferiblemente de 0,1 a 40% en masa, más preferiblemente de 0,1 a 30% en masa, particularmente preferiblemente de 1 a 20% en masa. Si el contenido de la

resina termoplástica es inferior al 0,1% en masa, la viscosidad de la composición de resina puede no aumentar suficientemente, de modo que la adhesividad puede ser insuficiente. Si el contenido de la resina termoplástica es demasiado alto, la viscosidad de la composición de resina puede aumentar y la manejabilidad puede deteriorarse significativamente.

5

[0050] Se puede usar tanto una resina termoplástica soluble en la composición de resina termoendurecible de la presente invención (en lo sucesivo, también denominada "resina termoplástica soluble") como una resina termoplástica insoluble en la misma (en lo sucesivo, también denominada "resina termoplástica insoluble").

10

[0051] (1-4-1) Resina termoplástica soluble

En la presente invención, la resina termoplástica soluble significa una resina termoplástica, una parte o la totalidad de la cual se disuelve en la composición de resina termoendurecible a 180°C. La resina termoplástica soluble se disuelve en la composición de resina termoestable y aumenta la viscosidad de la composición de resina termoestable.

15

[0052] Ejemplos de resina termoplástica soluble incluyen polietersulfona, polisulfona, polieterimida y poliimidida.

[0053] Cuando se mezcla la resina termoplástica soluble, su contenido es preferiblemente del 0,1 al 40% en masa, más preferiblemente del 1 al 30% en masa. Si el contenido de resina termoplástica soluble es inferior al 0,1% en masa, la viscosidad de la composición de resina termoendurecible no aumenta lo suficiente, lo que puede conducir a la salida de la composición de resina termoendurecible. Si el contenido de la resina termoplástica soluble es demasiado alto, la viscosidad de la composición de resina termoestable se vuelve alta y la manejabilidad puede deteriorarse significativamente.

20

[0054] (1-4-2) Resina termoplástica insoluble

En la presente invención, la resina termoplástica insoluble se refiere a una resina termoplástica que no se disuelve en la composición de resina termoestable a 180 °C. Ejemplos de la resina termoplástica insoluble pueden incluir una resina de poliimidida.

30

[0055] Cuando se mezcla la resina termoplástica insoluble, su contenido es preferiblemente del 0,1 al 40% en masa, más preferiblemente del 1 al 20% en masa. La resina termoplástica insoluble está contenida en una cantidad en este rango, de modo que se puede mejorar la resistencia al impacto del producto curado de la composición de resina termoestable. Si el contenido de la resina termoplástica insoluble es inferior al 0,1% en masa, la viscosidad de la composición de resina termoendurecible no aumenta suficientemente, lo que puede conducir a la salida de la composición de resina termoendurecible. Si el contenido de la resina termoplástica insoluble es demasiado alto, la viscosidad de la composición de resina termoestable puede aumentar y la manejabilidad puede deteriorarse significativamente. El tamaño de partícula de la resina termoplástica insoluble no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 0,1 a 100 pm, más preferiblemente de 1 a 50 pm.

35

[0056] (1-5) Otros componentes.

40

La presente composición de resina termoendurecible puede contener otros componentes siempre que la adhesividad no se vea afectada. Ejemplos de otros componentes incluyen inhibidores de polimerización, partículas conductoras, cargas conductoras, cargas inorgánicas, componentes similares al caucho, agentes que imparten tenacidad, estabilizadores, agentes de desmoldeo y colorantes.

45

[0057] (2) Método para producir una composición de resina termoendurecible Para producir la presente composición de resina termoendurecible, los componentes descritos anteriormente se pueden mezclar para obtener una composición uniformemente disuelta y/o dispersa, y el método para ello no está particularmente limitado. Aunque estos componentes pueden mezclarse a temperatura ordinaria, es preferible calentarlos y mezclarlos para una producción económica. En este caso, la temperatura de calentamiento suele ser de 30 a 150°C, preferiblemente de 50 a 120°C. A temperaturas superiores a 150°C, la reacción de polimerización es acelerada para que la presente composición de resina termoendurecible pueda curarse durante la mezcla.

55

[0058] La mezcla puede realizarse en una etapa o en múltiples etapas. El orden de mezcla de los componentes respectivos de la composición de resina no está limitado, pero el componente que se va a mezclar como componente en fase sólida se añade preferiblemente después de que los otros componentes en la composición de resina se disuelven. Esto facilita la dispersión uniforme del componente en fase sólida en la composición de resina. El tiempo de mezcla varía dependiendo de la temperatura, pero es preferiblemente de 10 a 180 minutos.

60

[0059] Como el dispositivo de la máquina de amasar, se pueden utilizar dispositivos conocidos convencionalmente como un molino de rodillos, un mezclador planetario, una amasadora, una extrusora y un mezclador Banbury.

[0060] (3) Adhesivo de película

65

El adhesivo de película de la presente invención contiene la composición de resina termoendurecible descrita anteriormente soportada sobre una fibra de material base. La composición de resina termoendurecible se impregna preferiblemente en la fibra de material base. El peso superficial del adhesivo de película es preferiblemente de 50 a 1500 g/m², más preferiblemente de 100 a 500 g/m².

- [0061]** Ejemplos de la fibra de material base usada en el presente adhesivo de película pueden incluir fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de carburo de silicio, fibras de poliéster, fibras de cerámica, fibras de alúmina, fibras de boro, fibras metálicas, fibras minerales, fibras de roca y fibras de babosas. Entre estos, son preferibles las fibras de carbono, las fibras de vidrio y las fibras de aramida, y las fibras de vidrio son más preferibles.
- [0062]** La forma de la fibra de material base no está limitada, pero un material en forma de lámina es preferible desde el punto de vista de la procesabilidad. Los ejemplos del material base en forma de lámina pueden incluir materiales en forma de lámina en los que un gran número de fibras están alineadas en una sola dirección, telas tejidas bidireccionales tales como tejido liso y tejido de sarga, telas tejidas multieje, telas no tejidas, esteras, tejidos de punto, trenzas y papeles hechos de fibras de refuerzo. El espesor de la lámina de fibra de material base es preferiblemente de 0,01 a 0,5 mm, más preferiblemente de 0,02 a 0,15 mm. El peso superficial de la lámina de fibra de material base es preferiblemente de 10 a 400 g/m², más preferiblemente de 20 a 150 g/m².
- [0063]** El contenido de la presente composición de resina termoendurecible en el adhesivo de película es preferiblemente del 20 al 95% en masa, más preferiblemente del 30 al 70% en masa. Si es menos del 20% en masa, la presente composición de resina termoendurecible se impregna en la fibra de material base (es decir, dado que la presente composición de resina termoendurecible permanece en la capa de fibra de material base de modo que se puede reducir la cantidad de la presente composición de resina termoendurecible existente en la superficie de la capa de fibra de material base que entra en contacto con el adherente), el adhesivo de película puede ser difícil de funcionar como adhesivo. Si supera el 95% en masa, la fibra de material base puede no ser capaz de apoyar la presente composición de resina termoendurecible.
- [0064]** La fuerza de unión adhesiva del adhesivo de película de la presente invención es preferiblemente de 2,5 MPa o más, más preferiblemente de 3,0 MPa o más, particularmente preferiblemente de 3,5 MPa o más en un ensayo de tracción plano, medido en los Ejemplos que se describirán más adelante. Además, la resistencia a la tracción por cizallamiento de solape medida en los Ejemplos que se describirán más adelante es preferiblemente de 10 MPa o más, más preferiblemente de 13 MPa o más.
- [0065]** (4) Método para producir adhesivo de película
El adhesivo de película de la presente invención puede producirse integrando la presente composición de resina termoendurecible y la fibra de material base. Como método para integrar la presente composición de resina termoendurecible con la fibra de material base, se puede usar un método de impregnación en húmedo conocido o un método de impregnación en seco. Dado que el método de impregnación húmeda utiliza un disolvente orgánico, es necesario eliminar un disolvente orgánico después de la impregnación de la composición de resina. Por lo tanto, es preferible utilizar el método de fusión en caliente, que es un método seco en el que no hay posibilidad de que el disolvente orgánico permanezca.
- [0066]** El método de fusión en caliente es un método en el que la composición de resina se apila en la fibra de material base y se calienta a presión para reducir la viscosidad de la composición de resina e impregnar la composición de resina en la fibra de material base. Cuando la fibra del material base es un material en forma de lámina, es preferible apilar la composición de resina moldeada en una película sobre la fibra de material base.
- [0067]** La presente composición de resina termoendurecible puede moldearse en una película mediante un método conocido. Por ejemplo, la presente composición de resina termoendurecible puede moldearse en una película colándola sobre un soporte tal como un papel desprendible o una película desprendible usando un revestidor de matriz, un aplicador, un revestidor de rodillo inverso, un revestidor por coma, un revestidor de cuchillo o similares. La temperatura a la que se produce la película se ajusta adecuadamente de acuerdo con la viscosidad de la presente composición de resina termoendurecible. Generalmente, la temperatura es preferiblemente de 50 a 130°C, más preferiblemente de 80 a 110°C.
- [0068]** El espesor de la película de la presente composición de resina termoendurecible es preferiblemente generalmente de 8 a 500 µm, más preferiblemente de 10 a 300 µm.
- [0069]** Las condiciones de presurización cuando la presente composición de resina termoendurecible se impregna en la fibra de material base se ajustan apropiadamente de acuerdo con la composición y viscosidad de la presente composición de resina termoendurecible. La presurización no tiene que realizarse. En el momento de la presurización, la presión lineal suele ser de 245 N/cm o menos, más preferiblemente de 147 N/cm o menos. La presurización puede realizarse una vez o dividirse en una pluralidad de veces.
- [0070]** La temperatura de calentamiento cuando la presente composición de resina termoestable se impregna en el material base la fibra se ajusta apropiadamente de acuerdo con la viscosidad de la presente composición de resina termoendurecible. Suele ser de 25°C o superior, preferiblemente de 30°C o superior. El límite superior de la temperatura de calentamiento es preferiblemente 160°C o inferior, más preferiblemente 150°C o inferior, particularmente preferiblemente 140°C o inferior. Si la temperatura de calentamiento es inferior a 25°C, la viscosidad de la presente composición de resina termoendurecible no disminuye, y la presente composición de resina termoendurecible no puede

impregnarse suficientemente en la fibra de material base. Si la temperatura de calentamiento supera los 150°C, la reacción de curado de la presente composición de resina termoendurecible tiende a continuar.

[0071] (5) Método de uso del adhesivo de película

El adhesivo de película de la presente invención se usa disponiéndolo en una interfaz de adhesión y curándolo por un método conocido. En particular, se usa preferiblemente cuando se adhieren materiales compuestos reforzados con fibra entre sí o cuando se adhieren un material compuesto reforzado con fibra y un material metálico entre sí. También se puede utilizar apilado en un preimpregnado para preparar un material compuesto reforzado con fibra. Es decir, también es posible adherir un material compuesto reforzado con fibra a un objeto a adherir (otro material compuesto reforzado con fibra o un material metálico), mientras se prepara el material compuesto reforzado con fibra.

[0072] Dado que el adhesivo de película de la presente invención es soportada sobre la fibra de material base, tiene una excelente adhesividad a un núcleo de panal o similar. Es decir, una parte de la presente composición de resina termoendurecible soportada sobre la fibra de material de base penetra a lo largo de la superficie de pared del núcleo de panal, y se forma fácilmente un filete en la porción de superficie de pared del núcleo de panal. En particular, tiene una excelente adhesividad a un núcleo de panal de metal.

[0073] (6) Prepreg

El preimpregnado de la presente invención (en adelante, también denominado "el presente preimpregnado") es un preimpregnado en el que la presente composición de resina termoendurecible descrita anteriormente se impregna en un material base de fibra de refuerzo.

[0074] Ejemplos de la fibra de refuerzo que forma el material base de fibra de refuerzo utilizado en la producción del presente preimpregnado pueden incluir fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de carburo de silicio, fibras de poliéster, fibras cerámicas, fibras de alúmina, fibras de boro, fibras metálicas, fibras minerales, fibras de roca y fibras de babosas. Entre estas fibras de refuerzo, son preferibles las fibras de carbono, fibras de vidrio y fibras de aramida, y son más preferibles las fibras de carbono que pueden proporcionar un material compuesto reforzado con fibra ligero y de alta resistencia que tenga buena resistencia específica y módulo elástico específico. Entre las fibras de carbono, son particularmente preferibles las fibras de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN) que tienen una excelente resistencia a la tracción.

[0075] Cuando se utiliza una fibra de carbono a base de PAN como la fibra de refuerzo, el módulo elástico de tracción es preferiblemente de 170 a 600 GPa, particularmente preferiblemente de 220 a 450 GPa. La resistencia a la tracción es preferiblemente de 3920 MPa (400 kgf/mm²) o más. El uso de tales fibras de carbono permite mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto reforzado con fibra obtenido.

[0076] La forma del material de base de fibra de refuerzo no está limitada, pero un material en forma de lámina es preferible desde el punto de vista de la procesabilidad. Ejemplos de la lámina de fibra de refuerzo pueden incluir materiales en forma de lámina en los que un gran número de fibras de refuerzo están alineadas en una sola dirección, telas tejidas bidireccionales tales como tejido liso y tejido de sarga, telas tejidas multieje, telas no tejidas, esteras, tejidos de punto, trenzas y papeles hechos de fibras de refuerzo. El espesor de la lámina de fibra de refuerzo es preferiblemente de 0,01 a 3 mm, más preferiblemente de 0,1 a 1,5 mm. El peso superficial de la lámina de fibra de refuerzo es preferiblemente de 70 a 400 g/m², más preferiblemente de 100 a 300 g/m².

[0077] El contenido de la presente composición de resina termoendurecible en el presente preimpregnado es preferiblemente del 20 al 60% en masa, más preferiblemente del 30 al 50% en masa, basado en la masa total del material base de fibra de refuerzo y la presente composición de resina termoendurecible. Cuando el contenido de la presente composición de resina termoendurecible es inferior al 20% en masa, se pueden generar huecos o similares dentro del material compuesto reforzado con fibra preparado mediante el uso de este preimpregnado. Cuando el contenido de la presente resina composición termoendurecible supera el 60% en masa, el contenido de las fibras de refuerzo es insuficiente, y la resistencia del material compuesto reforzado con fibra obtenido tiende a disminuir.

[0078] La tasa de absorción de agua del presente preimpregnado es preferiblemente del 2 al 40%, más preferiblemente del 4 al 25%. En la presente invención, la tasa de absorción de agua es un índice que muestra la porosidad en el preimpregnado, y cuanto mayor es la tasa de absorción de agua, mayor es la porosidad en el preimpregnado. Cuando la tasa de absorción de agua es alta, hay muchos vacíos en el preimpregnado, lo que deteriora la manejabilidad durante el moldeo. Además, dado que los huecos tienden a permanecer en el material compuesto reforzado con fibra producido, sus propiedades mecánicas pueden verse afectadas negativamente. Cuando la tasa de absorción de agua es baja, la drapeabilidad es baja porque hay pocos vacíos en el preimpregnado. Por lo tanto, no se puede obtener una buena procesabilidad del moldeo (seguibilidad de la forma).

[0079] (7) Método para producir preimpregnado

El presente preimpregnado puede producirse impregnando la presente composición de resina termoendurecible en el material base de fibra de refuerzo. Como método para impregnar la presente composición de resina termoendurecible en el material de base de fibra de refuerzo, se puede usar un método húmedo o método seco conocido. Dado que el método húmedo utiliza un disolvente orgánico, es necesario eliminar un disolvente orgánico después de la impregnación de la

composición de resina. Por lo tanto, es preferible utilizar el método de fusión en caliente, que es un método seco en el que el disolvente orgánico no permanece.

5 [0080] En el método de fusión en caliente, la presente composición de resina termoestable y el material base de fibra de refuerzo apilado se calientan a presión para reducir la viscosidad de la presente composición de resina termoestable, y la presente composición de resina termoestable se impregna en el material base de fibra de refuerzo. Cuando el material base de fibra de refuerzo es un material en forma de lámina, es preferible apilar la presente composición de resina termoendurecible moldeada en una película sobre el material base de fibra de refuerzo.

10 [0081] La presente composición de resina termoendurecible puede moldearse en una película mediante un método conocido. Por ejemplo, la presente composición de resina termoendurecible puede moldearse en una película colándola sobre un soporte tal como un papel desprendible o una película desprendible usando un revestidor de matriz, un aplicador, un revestidor de rodillo inverso, un revestidor por coma, un revestidor de cuchillo o similares. La temperatura a la que se produce la película se ajusta adecuadamente de acuerdo con la viscosidad de la presente composición de resina termoendurecible. Generalmente, la temperatura es preferiblemente de 60 a 130 °C, más preferiblemente de 80 a 110 °C.

15 [0082] El espesor de la película de la presente composición de resina termoendurecible es preferiblemente generalmente de 8 a 350 µm, más preferiblemente de 10 a 200 µm.

20 [0083] Las condiciones de presurización cuando la presente composición de resina termoendurecible se impregna en el material base de fibra de refuerzo se ajustan adecuadamente de acuerdo con la composición y viscosidad de la presente composición de resina termoendurecible. Por lo general, la presión lineal es de 0,98 a 245 N/cm, más preferiblemente de 19,6 a 147 N/cm. Cuando la presión lineal es inferior a 0,98 N/cm, es difícil impregnar suficientemente la composición de resina en la lámina de fibra de refuerzo. La presurización se puede realizar una vez o se puede dividir en una pluralidad 25 de veces.

30 [0084] La temperatura de calentamiento cuando la presente composición de resina termoendurecible se impregna en el material base de fibra de refuerzo se ajusta apropiadamente de acuerdo con la viscosidad de la presente composición de resina termoendurecible. Suele ser de 70 a 160 °C, preferiblemente de 80 a 120 °C. Si la temperatura de calentamiento es demasiado baja, la viscosidad de la presente composición de resina termoestable no disminuye, y se vuelve difícil impregnar la presente composición de resina termoestable en el material base de fibra de refuerzo. Si la temperatura de calentamiento es demasiado alta, se produce la reacción de curado en la presente composición de resina termoendurecible, y la pegajosidad y drapeabilidad del preimpregnado tienden a deteriorarse.

35 [0085] La velocidad de producción industrial del preimpregnado no está particularmente limitada, pero, teniendo en cuenta la productividad y la eficiencia económica, es preferiblemente de 0,1 m/min o más, más preferiblemente de 1 a 50 m/min, particularmente preferiblemente de 5 a 20 m/min en el caso de la producción continua.

40 [0086] (8) Método de uso del presente preimpregnado
El presente preimpregnado se puede curar mediante un método conocido para preparar un material compuesto reforzado con fibra. Ejemplos de un método para preparar un material compuesto reforzado con fibra usando el presente preimpregnado incluyen métodos conocidos convencionalmente, tales como métodos que usan colocación manual, colocación automática de cinta (ATL), colocación automática de fibras, embolsado al vacío, curado en autoclave, curado fuera de autoclave, procesamiento asistido por fluidos, procesos asistidos por presión, procesos de molde adaptados, 45 curado por prensado simple, curado por prensado en clave o prensado continuo de bandas.

50 [0087] Por ejemplo, se puede preparar un material compuesto reforzado con fibra moldeado laminando los presentes preimpregnados, presurizándolos de 0,2 a 1 MPa en una autoclave y calentándolos de 150 a 204 °C durante 1 a 8 horas. La resistencia al calor se puede mejorar aún más mediante el tratamiento durante 2 a 20 horas con un aumento gradual de la temperatura en el rango de temperatura de 180 a 280 °C como post-curado.

55 [0088] El presente preimpregnado utiliza una composición de resina altamente resistente al calor. Por lo tanto, el material compuesto reforzado con fibra preparado usando el presente preimpregnado tiene una resistencia al calor de al menos 180 °C o superior. La composición de resina curada que forma el material compuesto reforzado con fibra tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea de preferiblemente 200 a 400 °C, más preferiblemente 250 a 350 °C obtenida por un método de medición conforme a ASTM D7028.

60 [0089] La compresión después del impacto (CAI) del material compuesto reforzado con fibra preparado usando el presente preimpregnado es de 100 a 500 MPa, más preferiblemente de 150 a 400 MPa. La compresión después del impacto (CAI) significa compresión después del impacto (CAI), que es la compresión después de la aplicación de un impacto de 30,5 J, que se obtiene mediante un método de medición conforme a SACMA SRM 2R-94.

65 [0090] El módulo de flexión de la resina usada en el presente preimpregnado es preferiblemente de 3,0 a 5,0 GPa, más preferiblemente de 3,5 a 4,5 GPa. El módulo de flexión de la resina es un valor obtenido mediante un método de medición conforme a la norma JIS K7171.

- [0091] La resistencia a la flexión de la resina usada en el presente preimpregnado es preferiblemente de 30 a 300 MPa, más preferiblemente de 50 a 300 MPa. La resistencia a la flexión de la resina es un valor obtenido mediante un método de medición conforme a la norma JIS K7171.
- 5 [0092] El alargamiento de flexión de la resina utilizada en el presente preimpregnado es preferiblemente del 1 al 30%, más preferiblemente del 3 al 20%. El alargamiento por flexión de la resina significa un valor obtenido por un método de medición conforme a JIS K7171.
- 10 [0093] El preimpregnado tiene una excelente estabilidad de almacenamiento y mantiene la procesabilidad de moldeo inmediatamente después de la producción, incluso después de que hayan pasado al menos 10 días desde la producción del preimpregnado. Por lo tanto, incluso después de un lapso de tiempo predeterminado, un material compuesto reforzado con fibra que tiene alta resistencia al calor y resistencia al impacto puede ser preparada.
- 15 [0094] Dado que el preimpregnado de la presente invención tiene una excelente adhesividad al material metálico, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra que se adhiere al material metálico curando el preimpregnado en un estado en el que el preimpregnado de la presente invención se adhiere al material metálico a adherir.
- 20 [0095] El preimpregnado de la presente invención también es excelente en adhesividad a un núcleo de panal y similares, y es particularmente excelente en adhesividad a un núcleo de panal de metal. Cuando se usa el preimpregnado de la presente invención, una parte de la presente composición de resina termoendurecible fluye a lo largo de la superficie de pared del núcleo de panal para formar un filete en la porción de superficie de pared del núcleo de panal y para adherir el material compuesto reforzado con fibra y el panal entre sí sin usar un adhesivo de película. La fuerza de unión adhesiva entre el material preimpregnado de la presente invención y el núcleo de panal es preferiblemente de 2,5 MPa o más en el ensayo de tracción plana, como se mide en los Ejemplos que se describirán más adelante.
- 25 [0096] Cuando el preimpregnado de la presente invención se apila sobre el material metálico y se cura para obtener un material compuesto reforzado con fibra adherido al material metálico, el adhesivo de película de la presente invención puede disponerse además entre el preimpregnado y el material metálico. El adhesivo de película de la presente invención se usa en combinación, por lo que que el material compuesto reforzado con fibra y el material metálico se pueden adherir con mayor fuerza adhesiva. Por otro lado, cuando el adhesivo de película no se usa en combinación, se puede obtener un complejo de menor peso a un costo menor.
- 30 [0097] (9) Material compuesto reforzado con fibras
Se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra integrando la presente composición de resina termoendurecible y un material base de fibra de refuerzo hecho de una fibra de refuerzo y curando el material compuesto resultante. El método de integración de la presente composición de resina termoendurecible con el material base de fibra de refuerzo no está particularmente limitado, y el material base de fibra de refuerzo y la presente composición de resina termoendurecible se pueden componer de antemano como es el caso con el preimpregnado de la presente invención. Además, por ejemplo, como en el método de moldeo por transferencia de resina (método RTM), el método de colocación a mano, el método de bobinado de filamentos y el método de pultrusión, el material base de fibra de refuerzo y la presente composición de resina termoendurecible pueden componerse en el momento del moldeo.
- 35 [0098] Como material base de fibra de refuerzo utilizado para el material compuesto reforzado con fibra, se puede utilizar el material base de fibra de refuerzo mencionado anteriormente. El contenido de la presente composición de resina termoendurecible en el material compuesto reforzado con fibra es preferiblemente del 10 al 80% en masa, más preferiblemente del 20 al 60% en masa, particularmente preferiblemente del 30 al 50% en masa, basado en la masa total del material base de la fibra de refuerzo el y la composición de resina termoendurecible. Si el contenido de la composición de resina termoendurecible es demasiado pequeño, se pueden generar huecos o similares dentro del material compuesto reforzado con fibra. Si el contenido de la composición de resina termoendurecible es demasiado grande, el contenido de las fibras de refuerzo es insuficiente y la resistencia del material compuesto reforzado con fibra obtenido tiende a disminuir.
- 40 [0099] (10) Método para producir material compuesto reforzado con fibra
Se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra (FRP) integrando un material base de fibra de refuerzo y la presente composición de resina termoendurecible y luego calentando y presurizando el resultante en condiciones específicas para curar el resultante. Ejemplos del método para producir FRP usando el preimpregnado de la presente invención incluyen métodos de moldeo conocidos tales como moldeo en autoclave y moldeo en prensa.
- 45 [EJEMPLOS]
- [0100] A continuación, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los Ejemplos que se describirán a continuación.
- 50 [0101] Los siguientes materiales se utilizaron como materias primas para la composición de resina termoendurecible y el adhesivo de película.
- 55 [0102] [Compuesto aromático de bismaleimida]
• BMI1100-H: BMI-1100H (nombre del producto) (N,N'-4,4'-difenilmetano bismaleimida, fabricado por Daiwa Kasei Industry

Co., Ltd.)

- TDAB: Compimida TDAB (nombre del producto) (2,4-bismaleimida tolueno, fabricado por Evonik Industries AG) [Compuesto de bismaleimida alifática]
- BMI-TMH: IMC-TMH (nombre del producto) (1,6'-bismaleimida-(2,2,4-trimetil)hexano, fabricado por Daiwa Kasei Industry Co., Ltd.)

5

[Co-reactant]

- DABPA: DABPA (nombre del producto) (2,2'-dialil bisfenol A, fabricado por Daiwa Kasei Industry Co., Ltd.)

10 [0103] [0136] [Resina termoplástica soluble]

- PEI: Ultem1000-1000 (nombre del producto) producto triturado (polieterimida, fabricado por SABIC Innovative Plastics, tamaño medio de partícula: 15 pm)
- PES: SUMIKA EXCEL 5003P (nombre del producto) producto triturado (poliéster sulfona, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., tamaño medio de partícula: 15 pm)

15

[0104] [0137] [Resina termoplástica insoluble]

- AURUM: AURUM PD450M (nombre del producto) (poliimida, fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.)

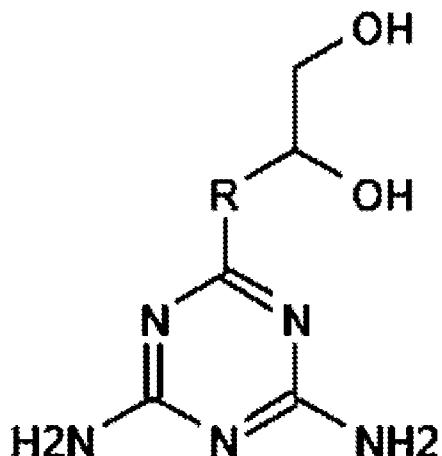
20 [0105] [Compuesto de triazina]

(Compuesto de triazina con estructura de diaminotriazina)

VD-3 (nombre del producto) (fabricado por Shikoku Chemicals Corporation), punto de fusión: 160°C (valor del catálogo), que es un compuesto representado por la siguiente fórmula química (12). En la fórmula química (12), R es una cadena alifática que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y el presente compuesto es una mezcla de los mismos.

25

[Fórmula química 12]

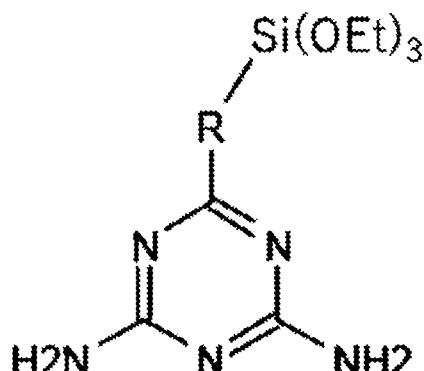


45 Fórmula química (12)

[0106] -VD-5 (nombre del producto) (fabricado por Shikoku Chemicals Corporation), punto de fusión: 80°C (valor del catálogo), que es un compuesto representado por la siguiente fórmula química (13). En la fórmula química (13), R es una cadena alifática que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y el presente compuesto es una mezcla de los mismos.

50

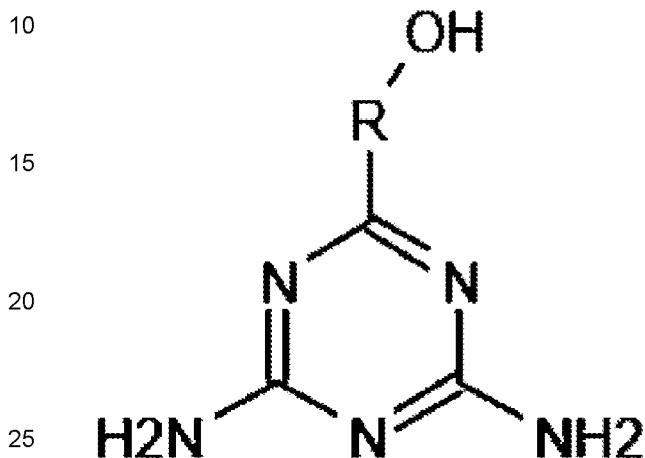
[Fórmula química 13]



Fórmula química (13)

5 [0107] -VD-HT (nombre del producto) (fabricado por Shikoku Chemicals Corporation), punto de fusión: 220°C (valor del catálogo), que es un compuesto representado por la siguiente fórmula química (14). En la fórmula química (14), R es una cadena alifática que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y el presente compuesto es una mezcla de los mismos.

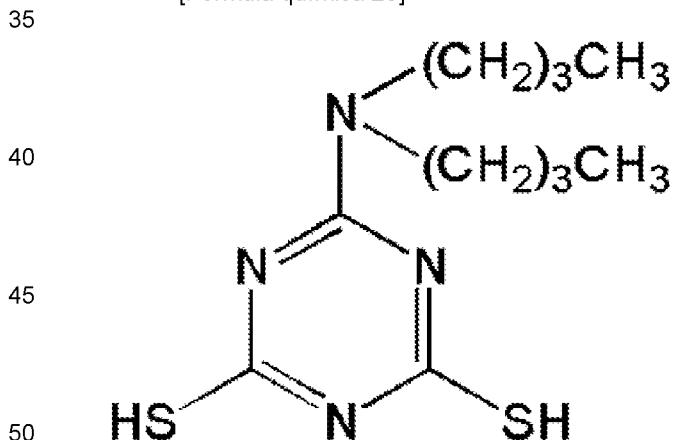
[Fórmula química 14]



Fórmula química (14)

30 [0108] (Otros compuestos de triazina)
-D3265 (nombre del producto) (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), punto de fusión: 140°C (valor del catálogo), que es un compuesto representado por la siguiente fórmula química (20).

[Fórmula química 20]



Fórmula química (20)

55 [0109] [Fibra de material base]
Material base A: E10T 4W 106T (nombre del producto) (tela tejida de fibra de vidrio, fabricada por Unitika Glass Fiber Co., Ltd., peso superficial: 106 g/m²)
Material base B: H25X104 (nombre del producto) (tela tejida de fibra de vidrio, fabricada por Unitika Glass Fiber Co., Ltd., peso superficial: 24,5 g/m²) [Material base de fibra de carbono]
-Material base C: Material de base de fibra de refuerzo en forma de lámina preparado alineando fibras de carbono de hebra de fibra de carbono Tenax (marca registrada) IMS 65E 23 24K 830 tex (fabricado por Teijin Limited, resistencia a la tracción: 5800 MPa, módulo de tracción: 290 GPa) en una dirección de modo que el peso superficial de la fibra sea 190 g/m².
Material base D: Tenax (marca registrada) W3101 (tejido de fibra de carbono, fabricado por Teijin Limited, peso superficial: 200 g/m²)

65

[0110] La composición de resina termoendurecible, el adhesivo de película y el preimpregnado se evaluaron mediante los siguientes métodos.

[0111] [Ensayo de tracción plano]

5 Se obtuvo un laminado de núcleo de panal laminando laminados, en los que se laminaron cinco láminas de preimpregnado de IMC y adhesivo de película en direcciones de [45°/- 45°/0°/90° adhesivo de película], por encima y por debajo de un núcleo de panal. En la prueba de tracción plana en el preimpregnado, se obtuvo un laminado de núcleo de panal laminando laminados, en los que cuatro láminas del preimpregnado se laminaron en direcciones de [45°/- 45°/0°/90°] sin usar el adhesivo de película, por encima y por debajo del núcleo de panal. El núcleo alveolar utilizado en esta época era AL3/16-10 5052-. 002N fabricado por Showa Aircraft Industry Co., Ltd. Este laminado se puso en una bolsa y se aumentó la temperatura en una autoclave a 1,7 °C/min, se calentó a 180 °C durante 360 minutos, se curó y posteriormente se curó a 240 °C durante 360 minutos para obtener un panel sándwich de panal.

10 Se cortó una probeta del panel sándwich de panal obtenido a una longitud de 50,8 mm y una anchura de 50,8 mm, y se adhirió un bloque de aluminio con una longitud de 50,8 mm y una anchura de 50,8 mm a las superficies superior e inferior 15 de la probeta con un adhesivo epoxi. Una vez curado el adhesivo, se realizó un ensayo de tracción en la dirección vertical (dirección del espesor) del panel sándwich alveolar de acuerdo con la norma ASTM C 273 a una velocidad de tracción de 0,5 mm/min, para medir la resistencia plana del panel sándwich alveolar.

[0112] [Prueba de tracción de cizalladura de regazo]

20 Una placa de aluminio (grado: 2024-T3) se cortó a una anchura de 25,4 mm y una longitud de 101,6 mm, y se chorreó 25 12,7 mm desde un extremo. Se acopló un adhesivo de película a la porción chorreada, y también se colocó una placa de aluminio chorreada de 12,7 mm en la superficie superior. Este laminado se colocó en una bolsa, se aumentó la temperatura en una autoclave a 2 °C/min, se calentó a 180 °C durante 360 minutos, se curó y se post-curó a 240 °C durante 360 minutos para obtener una pieza de prueba plana. Se realizó un ensayo de tracción de acuerdo con la norma ASTM D 1002 para medir la resistencia a la tracción por cizallamiento en solapa del adhesivo de película.

[0113] [Pegajosidad]

30 En el momento de la colocación a mano, se evaluó la facilidad de laminación. Los que eran suficientemente pegajosos y no se despegaban ni siquiera después de la laminación se evaluaron como o; aquellos que eran débilmente pegajosos y se podía confirmar que se despegaban en una parte extrema y similares después de la laminación se evaluaron como Δ; y aquellos que eran muy débilmente pegajosos y difíciles de laminar a temperatura ordinaria se evaluaron como x.

[0114] El preimpregnado se cortó en un cuadrado con cada lado de 360 mm y se laminó para obtener un laminado con una estructura laminada [+ 45/0/-45/90]_{3s}. Se utilizó un método normal de moldeo en autoclave al vacío para realizar el moldeo bajo una presión de 0,59 MPa y bajo la condición de 180°C durante 6 horas. El producto moldeado obtenido se sacó y se post-curó en un soporte libre en condiciones de 240 °C durante 6 horas utilizando un secador de circulación de aire caliente. El producto moldeado se cortó a un tamaño de 101,6 mm de ancho x 152,4 mm de largo para obtener una probeta para un ensayo de compresión después del impacto (CAI). Utilizando esta probeta, se aplicó un impacto de 30,5 J para dañar la probeta y, posteriormente, se midió el área dañada y la resistencia a la compresión (CAI) de acuerdo con SACMA SRM 2R-94. La velocidad de cruceta del probador de compresión de probetas fue de 1,27 mm/min, y la medición se realizó a n = 5.

[0115] (Ejemplos 1 a 15 y ejemplos comparativos 1 a 6)

45 **[Preparación de la composición de resina termoendurecible]**

Los componentes respectivos se mezclaron a 85°C con la formulación mostrada en la Tabla 1 para preparar una composición de resina termoendurecible.

50 **[0116] (Ejemplos 1 a 13 y ejemplos comparativos 1 a 4**

[Preparación de adhesivo de película]

55 Cada composición de resina termoendurecible se impregnó en la fibra de material base para obtener un adhesivo de película. La temperatura de calentamiento en este momento era de 50 °C. La pegajosidad se evaluó utilizando este adhesivo de película. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0117] Se realizó un ensayo de tracción plana y un ensayo de tracción de cizallamiento solapado en cada uno de los adhesivos de película preparados. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

60 **[0118] (Ejemplo 14)**

65 Se preparó un preimpregnado mediante el siguiente método usando la composición de resina termoendurecible obtenida en el Ejemplo 2 y el material base C como material base de fibra de carbono. Plano y pegajosidad fueron evaluados utilizando el preimpregnado obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 2. En el ensayo plano, se utilizó para la evaluación un panel sándwich de panal obtenido laminando laminados, en el que cuatro láminas del preimpregnado

- obtenido se laminaron en direcciones de [45 °/- 45 °/0 °/90 °] sin utilizar un adhesivo de película, por encima y por debajo del núcleo de panal y curando el laminado de núcleo de panal. El preimpregnado obtenido en el Ejemplo 14 presentó propiedades planas suficientemente altas incluso sin usar el adhesivo de película.
- 5 Se aplicó una composición de resina termoendurecible sobre un papel desprendible usando un revestidor de rodillo inverso para preparar una película de resina con un peso superficial de 50 g/m². A continuación, las películas de resina obtenidas se apilaron en ambos lados del material base de fibra de carbono, y se calentaron y presurizaron bajo las condiciones de una temperatura de 100 °C y una presión de 0,2 MPa para preparar un preimpregnado que tiene un contenido de fibra de carbono del 65 % en masa.
- 10 **[0119]** (Ejemplo 15)
Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se usó el material base D como material base de fibra de carbono. Plano y pegajosidad fueron evaluados utilizando el preimpregnado obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 2. El preimpregnado obtenido en el Ejemplo 14 mostró propiedades planas suficientemente altas incluso sin usar el adhesivo de película.
- 15 **[0120]** (Ejemplo comparativo 5)
Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que la composición de resina obtenida en el Ejemplo Comparativo 1 se usó como composición de resina termoendurecible. La pegajosidad se evaluó utilizando el preimpregnado obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 2. El preimpregnado obtenido en el Ejemplo Comparativo 5, que no contenía compuesto de triazina, tenía propiedades planas inadecuadas.
- 20 **[0121]** (Ejemplo comparativo 6)
Se preparó un preimpregnado de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 5, excepto que se usó el material base D como material base de fibra de carbono. La pegajosidad se evaluó utilizando el preimpregnado obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 2. El preimpregnado obtenido en el Ejemplo Comparativo 6, que no contenía compuesto de triazina, tenía propiedades planas inadecuadas.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

[0122]

[Tabla 1]

(Tabla 1)

		Comparativa Ejemplo 1	Comparativa Ejemplo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Compuesto bismaleímida de TDAB	BMI-TMH	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
Compuesto bismaleímida de BMI1100-H	BMI1100-H	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Correactante DABPA	DABPA	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6
Resina termoplástica soluble en Resina insoluble	PEI	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2
Composición de resina (partes masa)	PES	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	AURUM	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto diaminotriazina de VD-3	Resina termoplástica	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
Compuesto diaminotriazina de VD-5	VD-3	-	-	0.5	3	5	10	-	-
Otros compuestos de triazina	VD-5	-	-	-	-	-	-	3	-
Otros compuestos de triazina	D3265	-	3	-	-	-	-	-	3
Fibra de material base		Material de base A	Material de base A	Material de base A	Material de base A	Material de base A	Material de base A	Material de base A	Material de base A
Peso base del adhesivo de película (g/m ²)		391	391	391	391	391	391	391	391
Flatwise (MPa)		3.50	3.43	3.7	4.03	4.1	4.05	3.7	3.9
Cizalladura de regazo (MPa)		-	-	-	-	-	-	-	-
Pegajosidad		0	0	0	0	0	A	0	0

[0123] [Tabla 2]
(continuación de la tabla 1)

		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Comp. Ejemplo 3	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Comp. Ejemplo 4	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Complemento de bismaleimida	BMI-TMH	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
	TDAB	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	BMI1100-H	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6
	DAB PA	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2
Correactante Resina termoplástica soluble	PEI	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	PES	30.8	32	—	—	—	—	—	—	—
	Resina termoplástica insoluble (partes en masa)	AURUM	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
	Complemento de diaminotriazina	VD-3	0.5	5	3	—	3	—	—	—
Otros compuestos de triazina	VD-5	—	—	—	—	—	—	—	3.0	—
	VD-HT	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0
	D3265	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—
	Fibra de material base	Material de base A	Material A	Base	Material de base A					
Peso base del adhesivo de película <i>kg/m²</i>	peso base del adhesivo de película	391	391	146	293	293	488	293	293	293
Flatwise (MPa)	Flatwise (MPa)	4.5	5.32	—	—	—	—	—	—	—
Cizalladura de regazo (MPa)	Cizalladura de regazo (MPa)	—	—	19	11	18	17	10	17	18
Pegajosidad	Pegajosidad	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0124]

[Tabla 3]

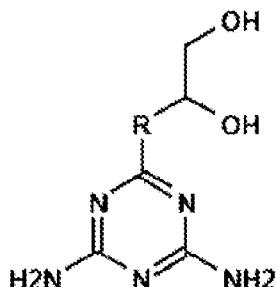
(Tabla 2)

		Comp. Ejemplo 5	Comp. Ejemplo 14	Comp. Ejemplo 6	Comp. Ejemplo 15
Compuesto de bismaleímida	BMI-TMH	11.2	11.2	11.2	11.2
	TDAB	20.0	20.0	20.0	20.0
Correactante	BMT1100-H	30.6	30.6	30.6	30.6
	DAB PA	38.2	38.2	38.2	38.2
Resina termoplástica soluble	PEI	4.3	4.3	4.3	4.3
	PES	—	—	—	—
Resina termoplástica insoluble (partes en masa)	AURUM	18.4	18.4	18.4	18.4
	VD-3	—	3	—	3
diaminotriazina	VD-5	—	—	—	—
	VD-HT	—	—	—	—
Otros compuestos de triazina	D3265	—	—	—	—
		Material de base C	Material de base C	Material de base D	Material de base D
Fibra de material base					
Peso base del adhesivo de película (g/m ²)	0	0	0	0	0
Flatwise (MPa)	2.1	2.5	2.2	2.6	
CAI (MPa)	228	230	214	214	
Pegajosidad	○	○	○	○	○

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina termoendurecible que comprende un compuesto de bismaleimida, un compuesto de triazina que tiene una estructura de diaminotriazina, y una resina termoplástica, en la que la composición de resina termoendurecible comprende de 0,1 a 30 partes en masa del compuesto de triazina basado en 100 partes en masa del compuesto de bismaleimida; y en donde el compuesto de triazina se selecciona de las fórmulas químicas (12) a (14):

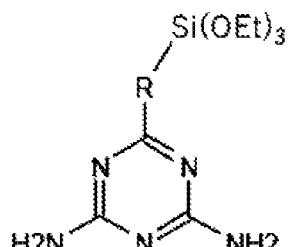
10



15

Fórmula química (12);

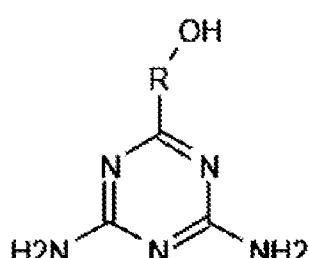
25



30

Fórmula química (13);

35



45

Fórmula química (14);

50

en la que en cada una de las fórmulas químicas (12), (13) y (14), R es una cadena alifática que tiene de 1 a 15 átomos de carbono.

55

2. Un adhesivo de película que comprende: una fibra de material base; y la composición de resina termoendurecible de la reivindicación 1.

55

3. El adhesivo de película de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la fibra de material base es una fibra de vidrio o una fibra de carbono.

4. El adhesivo de película según las reivindicaciones 2 o 3, que tiene un peso superficial de 50 a 1500 g/m².

60

5. Un método para producir el adhesivo de película según las reivindicaciones 2 a 4, que comprende integrar la fibra de material base y la composición de resina termoendurecible.

6. El método para producir el adhesivo de película de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la integración es impregnación de la composición de resina termoendurecible en la fibra de material base.

65

7. Un preimpregnado que comprende: una fibra de refuerzo; y la composición de resina termoendurecible de la reivindicación 1 impregnada en una capa de fibra de refuerzo hecha de la fibra de refuerzo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65