

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 506**

51 Int. Cl.:

C08G 59/38 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01)
C08K 5/55 (2006.01)
C08L 63/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2017** **PCT/JP2017/023188**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018** **WO18003690**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2017** **E 17820047 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2020** **EP 3476880**

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

30 Prioridad:

28.06.2016 JP 2016127268

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

21.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SANO, KENTARO;
KURODA, TAIKI;
TAKAIWA, REO y
HIRANO, NORIYUKI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 820 506 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxídica, material compuesto preimpregnado y reforzado con fibra

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica adaptada para su uso como resina de matriz de un material compuesto reforzado con fibra adecuado para aplicaciones deportivas y aplicaciones de la industria general, y también se refiere a un material compuesto preimpregnado y reforzado con fibra preparado utilizando dicha composición de resina epoxídica como resina matriz.

Antecedentes de la técnica

Las resinas epoxídicas se han utilizado ampliamente en diversas industrias como composición de revestimiento, adhesivo, material de información eléctrico y electrónico, material compuesto avanzado o similar debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Las resinas epoxídicas se han utilizado con frecuencia, particularmente en materiales compuestos reforzados con fibra, compuestos principalmente por una fibra de refuerzo, tal como fibra de carbono, fibra de vidrio y fibra de aramida, combinado con una resina matriz.

El uso de un material preimpregnado producido mediante la impregnación de una base de fibra de carbono con una resina epoxídica es popular en la producción de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono. Dicho material preimpregnado se lamina en capas o se preforma, y luego se calienta para curar la resina epoxídica, produciendo así un artículo moldeado. Si la reacción de curado procede antes de la etapa de laminación, el material preimpregnado sufrirá deterioro en la propiedad de manipulación. Por tanto, una resina epoxídica para su uso en un material preimpregnado requiere una alta estabilidad de conservación, y la diciandiamida se usa ampliamente como agente de curado porque tiene una alta propiedad de curado latente.

Al ser livianos y de gran resistencia y rigidez, los materiales compuestos de fibra de carbono se han utilizado en diversos campos que van desde artículos deportivos y de ocio hasta aplicaciones industriales como automóviles y aviones. Con esta característica, se han utilizado con frecuencia en los últimos años no solo en miembros de estructura, sino para la decoración con textura de tela realizada colocando telas tejidas en superficies. Para una resina epoxídica adoptada como resina matriz, por tanto, ahora se concede importancia a los colores bajos de los productos curados y al aspecto de los artículos moldeados, además de la alta resistencia al calor y las buenas propiedades mecánicas de los productos curados. Si se utiliza diciandiamida como endurecedor, sin embargo, se produce el problema de la formación de manchas blancas en la superficie del artículo moldeado resultante, lo que conduce a un deterioro en el aspecto de los mismos.

Como método para prevenir la formación de manchas blancas atribuidas a la diciandiamida, el documento de patente 1 desvela una técnica diseñada para reducir la formación de manchas blancas en el material preimpregnado mediante la adopción de una mezcla madre que contiene partículas de diciandiamida con pequeños diámetros para permitir que la diciandiamida y la resina epoxídica se disuelvan o compatibilicen durante la etapa de impregnación de la base. Como métodos para eliminar el uso de diciandiamida, el documento de patente 2 desvela una técnica que usa politol y un compuesto de urea como componentes endurecedores y el documento de patente 3 desvela una técnica que emplea un anhídrido de ácido como endurecedor. El documento de patente 4 desvela composiciones preimpregnadas que comprenden éter de diglicidilo de bisfenol A, un triglicidilisocianurato y compuestos de imidazol.

DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR**DOCUMENTOS DE PATENTE**

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N.º HEI 11-209580
Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N.º 2013-253194
Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N.º 2013-133407
Documento de patente 4: EP 0 559 607 A2

Sumario de la invención**Problemas que han de resolverse mediante la invención**

En el caso del método descrito en el documento de patente 1, sin embargo, la diciandiamida se disuelve o compatibiliza durante la etapa de producción del material preimpregnado y, como resultado, el material preimpregnado obtenido no consigue una estabilidad de conservación suficientemente alta cuando se utiliza en un material compuesto reforzado con fibra. En el caso de que la diciandiamida no se disuelva en la etapa de producción del material preimpregnado, los artículos moldeados resultantes sufren ocasionalmente la formación de manchas blancas en las superficies de los mismos.

En el caso del método descrito en el documento de patente 2, los artículos moldeados resultantes no sufren la formación de manchas blancas en las superficies de los mismos porque la dicianidamida no está presente, pero los productos de resina curados resultantes ocasionalmente no tienen una resistencia térmica suficientemente alta o buenas propiedades mecánicas.

En el caso de utilizar un endurecedor de anhídrido ácido como se propone en el documento de patente 3, los artículos moldeados resultantes están libres de manchas blancas en las superficies de los mismos, pero el anhídrido ácido utilizado como endurecedor se degrada ocasionalmente por la humedad del aire, lo que posiblemente conduce a un producto de resina curada con propiedades físicas deterioradas. En consecuencia, no se prefiere aplicar este método a la producción de un material preimpregnado para un material compuesto reforzado con fibra que se espera que se almacene durante un cierto período.

Un objetivo de la presente invención es eliminar los inconvenientes de estas técnicas convencionales para proporcionar una composición de resina epoxídica que sirva para producir una resina epoxídica curada que simultáneamente tenga una alta resistencia al calor, un módulo de elasticidad alto y un poco color y para producir un artículo moldeado que tenga una buena apariencia sin sufrir la formación de manchas blancas en la superficie del mismo cuando se usa como resina matriz en un material compuesto reforzado con fibra, y también proporcionar un material preimpregnado producido a partir de la composición de resina epoxídica, y un material compuesto reforzado con fibras que se obtiene curando el material preimpregnado y que no presenta manchas blancas en la superficie del mismo y tiene un buen aspecto.

Medios para resolver los problemas

Después de realizar un estudio intensivo con el objetivo de resolver los problemas descritos anteriormente, los inventores de la presente invención encontraron una composición de resina epoxídica que tenía la siguiente constitución y llegaron a la presente invención basándose en el hallazgo. Más específicamente, la composición de resina epoxídica según la presente invención tiene la constitución que se describe a continuación.

Una composición de resina epoxídica que contiene resinas epoxídicas como componente [A] y un compuesto de imidazol como componente [B] y que cumple las condiciones (a) a (d) mencionadas a continuación:

- (a) contiene una resina epoxídica de tipo isocianurato [A1] como componente [A] en una cantidad de 10 a 40 partes en masa con respecto a la cantidad total de resinas epoxídicas que representa 100 partes en masa,
- (b) contiene una resina epoxídica de tipo bisfenol [A2] como componente [A] en una cantidad de 40 a 90 partes en masa con respecto a la cantidad total de resinas epoxídicas que representa 100 partes en masa,
- (c) la resina [A2] tiene un peso equivalente de epoxi promedio de 220 a 500 g/eq, y
- (d) el contenido de componente [B] es tal que la relación entre el número de grupos imidazol y el número total de grupos epoxi en las resinas epoxídicas es de 0,01 a 0,06.

El material preimpregnado según la presente invención es un material preimpregnado que incluye la composición de resina epoxídica y la fibra de refuerzo mencionadas anteriormente.

Asimismo, el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención es un material compuesto reforzado con fibra obtenido mediante curado del material preimpregnado mencionado anteriormente.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar una composición de resina epoxídica que sirve para producir una resina epoxídica curada que tiene una alta resistencia al calor, buenas propiedades mecánicas y poco color y para producir un artículo moldeado que tenga un buen aspecto sin sufrir la formación de manchas blancas en la superficie del mismo cuando se usa como resina matriz en un material compuesto reforzado con fibra.

Descripción de realizaciones preferidas

La composición de resina epoxídica según la presente invención contiene una resina epoxídica como componente [A] y un compuesto de imidazol como componente [B], ambos son componentes esenciales.

<Componente [A]>

El componente [A] de la presente invención consiste en resinas epoxídicas. Los ejemplos de los mismos incluyen resinas epoxídicas de tipo éter de glicidilo, tales como resinas epoxídicas de tipo bisfenol, resinas epoxídicas de tipo bifenilo, resinas epoxídicas de tipo naftaleno, resinas epoxídicas de tipo novolac, resinas epoxídicas que tienen esqueletos de fluoreno, resinas epoxídicas formadas a partir de copolímeros de un compuesto fenólico y dicitopentadieno, diglicidil resorcinol, tetrakis (glicidiloxifenil)etano y tris(glicidiloxifenil)metano; y resinas epoxídicas de tipo glicidilamina tales como tetraglicidil diaminodifenilmetano, triglicidil aminofenol, triglicidil aminocresol y tetraglicidilxilen diamina.

Para la presente invención, una resina epoxídica de tipo isocianurato [A1] está contenida como componente [A]. Como el componente [A1] está contenido, sirve para producir un producto de resina curada que tiene un módulo de elasticidad alto y también tiene una resistencia al calor mejorada, permitiendo así la producción de un material compuesto reforzado con fibra que tiene buenas propiedades mecánicas y una alta resistencia al calor.

Es esencial que el componente [A1] represente de 10 a 40 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas, que representa 100 partes en masa, en la composición de resina epoxídica y es preferente que el límite inferior sea de 15 partes en masa o más y que el límite superior sea de 30 partes en masa o menos. Como el componente [A1] está contenido en una cantidad en este intervalo, sirve para producir un producto de resina curada que tiene poco color y que también tiene un módulo de elasticidad y una resistencia al calor en un equilibrio bueno.

Ejemplos de productos comerciales útiles del componente [A1] incluyen TEPIC (marca registrada) -S, -L, -PAS B22 (todos fabricados por Nissan Chemical Industries, Ltd.) y Araldite (marca registrada) PT9810 (fabricado por Huntsman Advanced Materials GmbH).

Para la presente invención, una resina epoxídica de tipo bisfenol [A2] está contenida como componente [A]. Como la resina [A2] está contenida, sirve para producir un producto de resina curada que tiene un color disminuido y un material compuesto reforzado con fibra que tiene un buen aspecto.

Es esencial que la resina [A2] represente de 40 a 90 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas, que representa 100 partes en masa, en la composición de resina epoxídica y es preferente que el límite inferior sea de 70 partes en masa o más y que el límite superior sea de 90 partes en masa o menos. Si la resina [A2] está contenida en una cantidad en este intervalo, sirve para producir un producto de resina curada que tiene un color y un módulo de elasticidad en buen equilibrio.

Los ejemplos de resina [A2] incluyen resinas epoxídicas producidas por glicidil-eterificación de compuestos de bisfenol tales como resina epoxídica de tipo bisfenol A, resina epoxídica de tipo bisfenol F, resina epoxídica de tipo bisfenol AD y resina epoxídica de tipo bisfenol S.

Los ejemplos de productos comerciales útiles de resina epoxídica de tipo bisfenol A incluyen jER (marca registrada) 825, 828, 834, 1001, 1002, 1003, 1003F, 1004, 1004AF, 1005F, 1006FS, 1007, 1009 y 1010 (todos fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation).

Los ejemplos de productos comerciales útiles de resina epoxídica de tipo bisfenol F incluyen jER (marca registrada) 806, 807, 4002P, 4004P, 4007P, 4009P y 4010P (todos fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation), Epotohto (marca registrada) YDF2001 y YDF2004 (ambos fabricados por Nippon Steel Chemical Co., Ltd.) y EPICRON (marca registrada) 830, 830-S y 835 (todos fabricados por DIC Corporation).

Los ejemplos de productos comerciales útiles de resina epoxídica de tipo bisfenol S incluyen EPICRON (marca comercial registrada) EXA-1514 (fabricado por DIC Corporation).

Para la presente invención, es esencial que la resina [A2] en la composición de resina epoxídica tenga un peso equivalente de epoxi promedio de 220 a 500 g/eq desde el punto de vista del equilibrio entre la resistencia al calor y el color de la resina epoxídica curada y es preferente que el límite inferior sea de 300 g/eq o más y el límite superior sea de 400 g/eq o menos. Si el peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] es inferior a 220 g/eq, la resina curada resultante tendrá una menor resistencia al calor y una mayor coloración, posiblemente conduciendo a un material compuesto reforzado con fibra con un aspecto pobre. Por otro lado, si el peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] es superior a 500 g/eq, la coloración será débil, pero la resina curada resultante tendrá una menor resistencia al calor.

El peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] en la composición de resina epoxídica puede calcularse mediante el método descrito a continuación.

(Método para calcular el peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] en la composición de resina epoxídica)

En el caso de una composición de resina epoxídica que contenga una combinación de n tipos de resinas epoxídicas como resina [A2], con las resinas epoxídicas en la resina [A2] representando G' partes en masa en total y cada resina epoxídica X, que tiene un peso equivalente de epoxi de Ex (g/eq), que en la resina [A2] representa Wx partes en masa, el peso equivalente epoxi promedio (g/eq) de la resina [A2] se calcula mediante la Ecuación (I) (donde x = 1, 2, 3, ..., n) que se indican a continuación.

[Fórmula 1]

peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] en la composición de resina epoxídica (g/eq)

$$= \frac{G'}{\left\{ \left(\frac{W_1}{E_1} \right) + \left(\frac{W_2}{E_2} \right) \cdots + \left(\frac{W_x}{E_x} \right) \cdots + \left(\frac{W_n}{E_n} \right) \right\}} \cdots (I)$$

<Componente [B]>

Para la presente invención, el componente [B] es un compuesto de imidazol. Para la presente invención, el compuesto de imidazol en el componente [B] actúa como endurecedor para promover la autopolimerización de las resinas epoxídicas en el componente [A]. El uso de un compuesto de imidazol sirve para producir una resina epoxídica curada que tiene poco color y un buen equilibrio con la resistencia al calor en comparación con otros endurecedores del tipo de autopolimerización.

Para la presente invención, el contenido de componente [B] es tal que la relación entre el número de grupos imidazol y el número total de grupos epoxi en las resinas epoxídicas (es decir, la relación molar entre imidazol y los grupos epoxi en todas las resinas epoxídicas) es de 0,01 a 0,06 desde el punto de vista del equilibrio entre la resistencia al calor y el color de la resina epoxídica curada, y es preferente que el límite inferior sea 0,015 o más y que el límite superior sea 0,05 o menos. Si el contenido del componente [B] es tan pequeño que la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi es inferior a 0,01, conduce a una resina curada con una resistencia al calor disminuida. Si el contenido del componente [B] es tan grande que la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi es superior a 0,06, conduce a una resina curada con un color intenso y, en consecuencia, conduce a un material compuesto reforzado con fibra con un aspecto pobre.

La relación mencionada anteriormente entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi se calcula mediante el método descrito a continuación.

(Método para calcular la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi en la composición de resina epoxídica)

(1) Cálculo del peso equivalente epoxi promedio sobre todas las resinas epoxídicas

En el caso de una composición de resina epoxídica que contenga una combinación de n tipos de resinas epoxídicas como componente [A], con las resinas epoxídicas representando G partes en masa en total y cada resina epoxídica Y, que tiene un peso equivalente de epoxi de E_y (g/eq), que representa W_y partes en masa, el peso equivalente promedio de epoxi (g/eq) sobre todas las resinas epoxídicas se calcula mediante la Ecuación (II) (donde y = 1, 2, 3, ..., n) que se indican a continuación.

[Fórmula 2]

peso equivalente epoxi promedio sobre todas las resinas epoxídicas en la composición de resina epoxídica (g/eq)

$$= \frac{G}{\left\{ \left(\frac{W_1}{E_1} \right) + \left(\frac{W_2}{E_2} \right) \cdots + \left(\frac{W_y}{E_y} \right) \cdots + \left(\frac{W_n}{E_n} \right) \right\}} \cdots (II)$$

(2) Cálculo de la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi En el caso de una composición de resina epoxídica que contenga resinas epoxídicas con una cantidad total que represente G partes en masa y que también contenga un compuesto imidazol que represente W partes en masa en la composición de resina epoxídica y con un peso equivalente de imidazol de I (g/eq), la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi en la composición de resina epoxídica se calcula mediante la Ecuación (III) a partir del valor obtenido en el párrafo (1) anterior.

[Fórmula 3]

Relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi en la composición de resina epoxídica = peso promedio equivalente de epoxi de la composición de resina epoxídica x $W/(G \times I)$... (III)

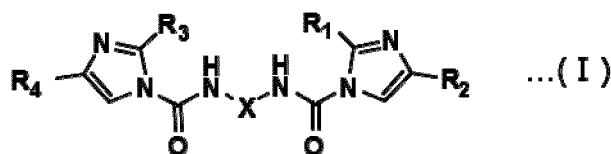
Los ejemplos de compuestos de imidazol incluyen 1-bencil-2-metil imidazol, 1-bencil-2-etil imidazol, 1-cianoetil-2-metil imidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol y 1-cianoetil-2-fenil imidazol. Estos compuestos de imidazol pueden usarse individualmente o como una combinación de dos o más de los mismos. Cuando se utilizan una pluralidad de compuestos de imidazol en combinación, la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi se determina calculando el peso equivalente promedio de imidazol como en el caso del peso equivalente epoxi promedio y utilizándolo como el peso equivalente de imidazol mencionado anteriormente. En los sucesivos en el presente documento, tanto el peso equivalente de imidazol para el caso en el que se usa un compuesto de imidazol individualmente como el peso equivalente promedio de imidazol para el caso en el que se usan una pluralidad de compuestos de imidazol en combinación se denominan colectivamente como el peso equivalente promedio de imidazol del componente [B].

Es preferente que el componente [B] tenga un peso equivalente de imidazol de 180 g/eq o más. Si el componente [B]

tiene un peso equivalente de imidazol de 180 g/eq o más, tenderá a dar como resultado una resina epoxídica curada con un color reducido y una resistencia al calor mejorada, haciendo posible producir fácilmente un material compuesto reforzado con fibra que tiene un buen aspecto y una alta resistencia al calor. El límite superior del peso equivalente de imidazol es, preferentemente, 1.000 g/eq o menos.

Desde el punto de vista de aumentar el peso equivalente de imidazol, es preferente que un compuesto [B1] como se describe mediante la fórmula general (I) mencionada a continuación esté contenido como componente [B].

[Fórmula química 1]

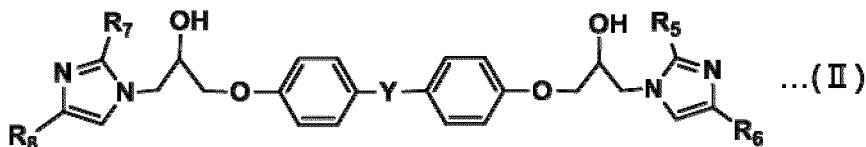


(En la fórmula, R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático con un número de carbonos de 1 a 20, o un grupo fenilo, y X es un grupo alquileo o un grupo hidrocarburo aromático.)

El compuesto [B1] es un producto de adición que se puede obtener mediante una reacción entre un compuesto de imidazol y un compuesto de isocianato. Los productos comerciales del producto de adición incluyen G-8009L (fabricado por DKS Co. Ltd.).

De forma similar, desde el punto de vista de aumentar el peso equivalente de imidazol, asimismo, también es preferente que un compuesto [B2] representado por la fórmula general (II) mencionada esté contenido como componente [B].

[Compuesto químico 2]



(En la fórmula, R₅, R₆, R₇ y R₈ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo alifático con un número de carbonos de 1 a 20, o un grupo fenilo, e Y es un enlace sencillo, un grupo alquileo, un grupo alquilideno, un grupo éter o un grupo sulfonilo).

El compuesto [B2] es un producto de adición que se puede obtener mediante una reacción entre un compuesto de imidazol y un compuesto epoxi. Los productos comerciales del producto de adición incluyen Cureduct (marca registrada) P-0505 (Shikoku Chemicals Corporation) y JER cure (marca registrada) P200H50 (Mitsubishi Chemical Corporation).

La incorporación de una diciandiamida como endurecedor puede dar como resultado que un artículo moldeado sufra la formación de manchas blancas en su superficie que deterioren el aspecto. Para la presente invención, por tanto, es preferente que la diciandiamida represente 0,5 partes en masa o menos, más preferentemente, 0,2 partes en peso o menos, con respecto a la cantidad total de las resinas epoxídicas, que representa 100 partes en masa, y es más preferente que no contenga diciandiamida.

<Componente [C]>

Puede añadirse un compuesto ácido como componente [C] de la composición de resina epoxídica según la presente invención. Para la presente invención, el compuesto ácido del componente [C] actúa como agente estabilizador para el compuesto de imidazol del componente [B]. Se prefiere la adición de un compuesto ácido para proporcionar una composición de resina epoxídica o un material preimpregnado con una estabilidad de conservación mejorada.

Los ejemplos del compuesto ácido incluyen ácido de Broensted y ácido de Lewis.

Los ejemplos preferidos del ácido de Broensted incluyen varios ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos se pueden clasificar en ácidos monocarboxílicos alifáticos, ácidos monocarboxílicos aromáticos, ácidos policarboxílicos alifáticos y ácidos policarboxílicos aromáticos, e incluyen, por ejemplo, los siguientes compuestos.

Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido octílico, ácido pelargónico, ácido laurílico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido undecano, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido oleico y derivados de los mismos.

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos alifáticos incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico y derivados de los mismos.

Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos aromáticos incluyen ácido benzoico, ácido cinámico, ácido naftoico, ácido toluico y derivados de los mismos.

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico y derivados de los mismos.

De estos ácidos de Brønsted, es preferente utilizar un ácido monocarboxílico aromático, de forma particularmente preferente ácido benzoico, como compuesto [C1].

Como ácido de Lewis, es deseable el uso de ácido bórico y/o un compuesto éster de borato o similar.

Los ejemplos del ácido bórico y/o un compuesto éster de borato incluyen ácido bórico; boratos de alquilo, tal como borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tributilo, borato de tri-n-octilo, tri(trietilenglicol metiléter)borato, borato de triciclohexilo y borato de trimetilo; boratos aromáticos, tales como borato de tri-o-cresilo, borato de tri-m-cresilo, borato de tri-p-cresilo y borato de trifenilo; y otros, tales como baborato de tri(1,3-butanodiol), baborato de tri(2-metil-2,4-pentanodiol) y diborato de trioctilenglicol.

El compuesto de éster bórico a usar también puede ser un compuesto de éster bórico cíclico que tiene una estructura cíclica en su molécula. Los ejemplos del compuesto de éster bórico cíclico incluyen bisborato de tris-o-fenileno, piroborato de bis-o-fenileno, piroborato de bis-2,3-dimetil-etileno y piroborato de bis-2,2-dimetil-trimetileno.

De estos ácidos de Lewis, es particularmente preferente el uso de un compuesto éster de borato como compuesto [C2]. Los productos comerciales que contienen tales compuestos de éster bórico incluyen Cureduct (marca registrada) L-01B y L-07N (ambos fabricados por Shikoku Chemicals Corporation).

Desde el punto de vista del equilibrio entre la estabilidad de conservación de la composición de resina y la resistencia al calor, propiedades mecánicas y color de la resina epoxídica curada resultante, debe existir una combinación apropiada de un compuesto de imidazol del componente [B] y un compuesto ácido del componente [C]. En particular, es preferente utilizar un ácido benzoico [C1] para el compuesto [B1] y un compuesto éster de borato [C2] para el compuesto [B2].

<Método de preparación de la composición de resina epoxídica>

Para preparar la composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención, se puede amasar una mezcla de materiales utilizando una máquina tal como una amasadora, mezclador planetario, molino de tres rodillos y extrusora de doble husillo, o una mezcla se puede producir manualmente utilizando, por ejemplo, un vaso de precipitados y una espátula si es posible un amasado uniforme. Los métodos de preparación preferidos incluyen los siguientes. Específicamente, el componente [A] se coloca en un recipiente y se calienta mientras se agita a una temperatura apropiada en el intervalo de 130 °C a 180 °C para asegurar una disolución uniforme de la resina epoxídica. Posteriormente, se enfría mientras se agita, preferentemente, a una temperatura de 100 °C o menos, más preferentemente de 80 °C o menos y, aún más preferentemente, de 60 °C o menos, y se alimentan el componente [B] y el componente [C], seguido de amasado. En este caso, es más preferente preparar de antemano una mezcla maestra de agente de curado usando parte del componente [A] para asegurar una mezcla uniforme del componente [B] y el componente [C].

<Material compuesto reforzado con fibra>

A continuación, los detalles del material compuesto reforzado con fibra se describen a continuación. Se puede producir un material compuesto reforzado con fibra que contiene un producto curado de la composición de resina epoxídica según la presente invención como resina matriz mezclando e integrando la composición de resina epoxídica según la presente invención con fibra de refuerzo, seguido de curado de la mezcla.

No existen limitaciones específicas sobre la fibra de refuerzo que se utilizará para la presente invención y los ejemplos útiles incluyen fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de aramida, fibra de boro, fibra de alúmina y fibra de carburo de silicio. Se puede utilizar una pluralidad de estas fibras como mezcla. De estas, se prefiere el uso de fibra de carbono porque sirve para proporcionar un material compuesto reforzado con fibra que es ligero de peso y de alta rigidez y un

artículo moldeado que contiene fibras negras brillantes y que tiene buenas características de diseño.

Las manchas blancas en la superficie de un artículo moldeado que se producen cuando se usa diciandiamida como endurecedor, que constituyen el principal problema de la presente invención, se considera que son el resultado de la filtración de diciandiamida por fibras durante la impregnación con la composición de resina epoxídica o de la segregación de diciandiamida en la vecindad de fibras a medida que la resina fluye durante la etapa de moldeo. Cuando se utiliza diciandiamida como endurecedor, el efecto ventajoso de la invención se mejora más con un diámetro de fibra única decreciente de la fibra de refuerzo que se combina con el material compuesto reforzado con fibra porque las fibras con un diámetro de fibra única más pequeño tienden a sufrir más manchas blancas. Desde este punto de vista, es preferente que la fibra de refuerzo tenga un diámetro de fibra única de 3 a 20 μm , más preferentemente de 3 a 10 μm .

<Material preimpregnado>

Al producir un material compuesto reforzado con fibra, es preferente producir preliminarmente un material preimpregnado compuesto principalmente por una composición de resina epoxídica y fibra de refuerzo para asegurar un fácil almacenamiento y una alta manejabilidad. Un material preimpregnado de este tipo se puede obtener impregnando fibra de refuerzo con la composición de resina epoxídica según la presente invención. Las buenas técnicas para la impregnación incluyen fusión en caliente (método seco).

La fusión en caliente es una técnica diseñada para la impregnación directa de fibra de refuerzo con una composición de resina epoxídica que se calienta preliminarmente para disminuir su viscosidad. Específicamente, en primer lugar se prepara una película recubierta con una composición de resina epoxídica en un trozo de papel desprendible o similar y, a continuación, se coloca la película sobre una lámina de fibras de refuerzo en paralelo o una lámina (tela) de fibras de refuerzo de tela tejida desde ambos lados o desde un lado de la misma, y se calienta y se prensa para asegurar la impregnación de la fibra de refuerzo con la resina.

No existen limitaciones específicas sobre las características estructurales de la fibra de refuerzo que se utilizará para producir el material preimpregnado, pero se prefiere usar telas tejidas porque sirven para producir artículos moldeados con patrones de tejido bonitos y buenas características de diseño. En el caso de que se utilice diciandiamida como endurecedor, tienden a generarse manchas blancas en las proximidades de las intersecciones de las fibras a medida que se moldea un material preimpregnado de tipo de tela tejida. El efecto ventajoso de la invención se mejora particularmente en gran medida cuando se usa tela tejida como fibra de refuerzo en un material preimpregnado.

En el presente documento, no existen limitaciones específicas sobre la fibra de refuerzo para usar en un material preimpregnado y se pueden adoptar las diversas fibras enumeradas anteriormente en la descripción de materiales compuestos reforzados con fibra. Entre otros, se prefiere el uso de fibra de carbono porque sirve para proporcionar un material compuesto reforzado con fibra que es ligero de peso y de alta rigidez y un artículo moldeado que contiene fibras negras brillantes y que tiene buenas características de diseño.

<Método de moldeo para material preimpregnado>

Para el moldeo laminado de capas preimpregnadas, las técnicas que pueden ser útiles para aplicar calor y presión incluyen moldeo a presión, moldeo en autoclave, moldeo por tronzado, moldeo mediante cinta de envoltura y moldeo por presión interna.

Los materiales compuestos reforzados con fibra que contienen un producto curado de la composición de resina epoxídica según la presente invención y fibra de refuerzo se adoptan favorablemente en aplicaciones deportivas, aplicaciones industriales generales y aplicaciones aeroespaciales. Más específicamente, las aplicaciones deportivas preferidas incluyen palos de golf, cañas de pescar, raquetas de tenis y bádminton, palos de hockey y otros y bastones de esquí. Asimismo, las aplicaciones industriales generales preferidas incluyen material de acabado estructural e interior de vehículos (como automóviles, motocicletas, bicicletas, barcos y vehículos ferroviarios), ejes de accionamiento, muelles de discos, palas de aerogeneradores, recipientes a presión, volantes, rodillos para la fabricación de papel, materiales para techos, cables y materiales de reparación/refuerzo.

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle con referencia a los Ejemplos, pero debe entenderse que la invención no se considera limitada a los mismos.

La determinación de propiedades físicas se realizó en un ambiente con una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50 % a menos que se especifique lo contrario.

Los materiales que se enumeran a continuación se utilizaron para la preparación de diversas composiciones de resina epoxídica.

<Materiales usados>

Componente [A]: resina epoxídica

5 resina epoxídica tipo isocianurato [A1]

[A1] -1 TEPIC (marca registrada) -S (epoxi de peso equivalente 100, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.)

10 [A1] -2 TEPIC (marca registrada) -L (epoxi de peso equivalente 101, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.)

[A1] -3 TEPIC (marca registrada) -PAS B22 (epoxi de peso equivalente 190, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.).

▪ resina epoxídica de tipo bisfenol [A2]

15 [A2] -1 EPICLON (marca registrada) 830 (resina epoxídica tipo bisfenol F, peso equivalente epoxi 172, fabricado por DIC Corporation)

[A2] -2 jER (marca registrada) 828 (resina epoxídica de tipo bisfenol A, peso equivalente epoxi 189, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

20 [A2] -3 Epotohto (marca registrada) YDF-2001 (resina epoxídica de tipo bisfenol F, peso equivalente epoxi 475, fabricado por Tohto Kasei Co., Ltd.)

[A2] -4 jER (marca registrada) 1001 (resina epoxídica de tipo bisfenol A, peso equivalente epoxi 470, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

25 [A2] -5 jER (marca registrada) 4004P (resina epoxídica tipo bisfenol F, peso equivalente epoxi 910, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

[A2] -6 jER (marca registrada) 1007 (resina epoxídica de tipo bisfenol A, peso equivalente epoxi 910, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

▪ otras resinas epoxídicas [A3]

30 [A3] -1 SUMI-EPOXY (marca registrada) ELM434 (resina epoxídica tipo diaminodifenilmetano, peso equivalente epoxi 120, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

[A3] -2 jER (marca registrada) 154 (resina epoxídica de tipo fenol novolac, peso equivalente de epoxi 175, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

35 Componente [B]: compuesto de imidazol

▪ compuesto [B1] representado por la fórmula general (I)

40 [B1] -1 G-8009L (peso equivalente de imidazol 195, compuesto representado por la fórmula general (I) donde R₁ y R₂ son cada uno un grupo etilo, R₃ y R₄ son cada uno un grupo metilo, y X es un grupo hexametileno, fabricado por Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)

▪ compuesto [B2] representado por la fórmula general (II)

45 [B2] -1 Cureduct (marca registrada) P-0505 (peso equivalente imidazol 280, compuesto representado por la fórmula general (II) en la que R₅ y R₆ son cada uno un grupo etilo, R₇ y R₈ son cada uno un grupo metilo, e Y es un grupo isopropilideno, fabricado por Shikoku Chemicals Corporation industry)

50 ▪ otros compuestos imidazol [B3]

[B3] -1 Curezol (marca registrada) 2MZ-H (peso equivalente imidazol 82, 2-metilimidazol, fabricado por Shikoku Chemicals Corporation industry)

55 [B3] -2 Curezol (marca registrada) 2PZ (peso equivalente imidazol 144, 2-fenil imidazol, fabricado por Shikoku Chemicals Corporation industry)

▪ Endurecedor [B'] distinto del compuesto de imidazol

[B'] -1 jER Cure (marca registrada) DIC77 (diciandiamida, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

60 [B']-2 DCMU99 (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.)

Componente [C]: compuesto ácido

▪ Ácido carboxílico aromático [C1]

65 Ácido benzoico [C1] -1 (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

- [C2] una mezcla que contiene un compuesto de éster de borato

[C2] -1 Curezol (marca registrada) L-01B (una mezcla que contiene 5 partes en masa de un compuesto de éster de borato como compuesto ácido, fabricado por Shikoku Chemicals Corporation industry)

[C2] -2 Curezol (marca registrada) L-07N (una mezcla que contiene 5 partes en masa de un compuesto éster de borato como compuesto ácido, fabricado por Shikoku Chemicals Corporation industry)

<Métodos para el cálculo de los parámetros de composición de la resina>

(1) Método para calcular el peso equivalente epoxi promedio de la resina epoxídica [A2] en una composición de resina epoxídica

En el caso de una composición de resina epoxídica que contenga n tipos de resinas epoxídicas en combinación como resina [A2], con las resinas epoxídicas en la resina [A2] representando G' partes en masa en total y cada resina epoxídica X, que tiene un peso equivalente de epoxi de Ex (g/eq), que en la resina [A2] representa Wx partes en masa, el peso equivalente epoxi promedio (g/eq) de la resina [A2] se calculó mediante la Ecuación (I) (donde x = 1, 2, 3, ..., n) que se indican a continuación.

[Fórmula 4]

peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] en la composición de resina epoxídica (g/eq)

$$= \frac{G'}{\left\{ \left(\frac{W_1}{E_1} \right) + \left(\frac{W_2}{E_2} \right) \cdots + \left(\frac{W_x}{E_x} \right) \cdots + \left(\frac{W_n}{E_n} \right) \right\}} \cdots (I)$$

(2) Método para calcular el peso equivalente promedio epoxi sobre todas las resinas epoxídicas en la composición de resina epoxídica

En el caso de una composición de resina epoxídica que contenga una combinación de n tipos de resinas epoxídicas como componente [A] y que también contenga resinas epoxídicas que representen G partes en masa en total, con cada resina epoxídica Y, que tiene un peso equivalente de epoxi de Ey (g/eq), que representa Wy partes en masa, el peso equivalente promedio de epoxi (g/eq) sobre todas las resinas epoxídicas se calcula mediante la Ecuación (II) (donde y = 1, 2, 3, ..., n) que se indican a continuación.

[Fórmula 5]

peso equivalente epoxi promedio sobre todas las resinas epoxídicas en la composición de resina epoxídica (g/eq)

$$= \frac{G}{\left\{ \left(\frac{W_1}{E_1} \right) + \left(\frac{W_2}{E_2} \right) \cdots + \left(\frac{W_y}{E_y} \right) \cdots + \left(\frac{W_n}{E_n} \right) \right\}} \cdots (II)$$

(3) Método para calcular la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi en la composición de resina epoxídica

En el caso de una composición de resina epoxídica que contenga resinas epoxídicas con una cantidad total que represente G partes en masa y que también contenga un compuesto de imidazol que represente W partes en masa en la composición de resina epoxídica y que tenga un peso equivalente de imidazol de I (g/eq.), la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi en la composición de resina epoxídica se calculó mediante la ecuación (III) a partir del valor obtenido en el párrafo (2) anterior. [Fórmula 6]

Relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi en la composición de resina epoxídica
= peso promedio equivalente de epoxi de la composición de resina epoxídica x W/(GxI) ... (III)

<Método de preparación de la composición de resina epoxídica>

(1) Preparación de la mezcla madre de agente de curado

Se preparó una resina epoxídica de tipo bisfenol en estado líquido [A2] ([A2] -1 y/o [A2] -2 para estar contenida en la composición de resina) en una cantidad de 10 partes en masa (lo que representa 10 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas en el componente [A], que representa 100 partes en masa). A este, un compuesto de imidazol para el componente [B], se añaden un endurecedor [B'] distinto del compuesto de imidazol y un compuesto ácido para el componente [C] que deben estar contenidos en la composición de resina y se amasan en una amasadora a temperatura ambiente. La mezcla resultante se pasó a través de un molino de tres rodillos dos veces para preparar una mezcla madre del agente de curado.

(2) Preparación de composición de resina epoxídica

Excluidas las 10 partes en masa de resina epoxídica de tipo bisfenol en estado líquido [A2] utilizadas en el párrafo (1) anterior, se introducen en una amasadora 90 partes en masa de la resina epoxídica del componente [A]. Mientras se amasaba, la temperatura se elevó a 150 °C y se mantuvo durante 1 hora para proporcionar un líquido viscoso transparente. Después de enfriar el líquido a 60 °C sin dejar de amasarlo, se añadió la mezcla madre de agente de curado preparada en el párrafo (1) anterior, seguido de amasado a la temperatura durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica. Las tablas 1 a 4 muestran los componentes de las composiciones de resina epoxídica preparadas en cada ejemplo y ejemplo comparativo.

<Método de producción de resina epoxídica curada>

Una composición de resina epoxídica preparada de acuerdo con el <Método para la preparación de composiciones de resina epoxídica> descrito anteriormente se desespuma al vacío y se cura a una temperatura de 130 °C durante 90 minutos en un molde para un espesor de 2 mm utilizando un espaciador de teflón de 2 mm de grosor (marca registrada), proporcionando así una placa de resina epoxídica curada con un espesor de 2 mm.

<Método de producción de material compuesto reforzado con fibra de carbono de tela tejida (en adelante, CFRP de tela tejida)>

Una composición de resina epoxídica preparada de acuerdo con el <Método para la preparación de la composición de resina epoxídica> descrito anteriormente se extendió sobre un trozo de papel desprendible usando un recubridor de película para producir una película de resina que tenía un metsuke de 66 g/m². Un trozo de tela de fibra de carbono bidireccional (tejido de sarga 2/2, metsuke 198 g/m²) (Torayca (marca registrada) T300, fabricada por Toray Industries, Inc.) se colocó entre dos láminas de película de resina y se comprimió con calor en un aparato de preimpregnación para asegurar la impregnación de ambos lados para proporcionar un material preimpregnado de tela tejida. La resina representó el 40 % en masa del material preimpregnado.

Se colocaron diez capas de este material preimpregnado de tela tejida con sus fibras alineadas en la misma dirección, se cubrieron con una película de nailon sin huecos y se sometieron a moldeo por compresión por calor en un autoclave a 130 °C durante 2 horas bajo una presión interna de 0,3 MPa para asegurar el curado para preparar una tela tejida CFRP.

<Métodos de evaluación de propiedades físicas>

(1) Estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica

La estabilidad de la conservación de una composición de resina epoxídica se evalúa en términos de la variación de la Tg que se determina como se describe a continuación. En un recipiente de fondo redondo con un diámetro de 4 cm, se fijaron 2 g de una composición de resina epoxídica preparada según el <Método de preparación de la composición de resina epoxídica> descrito anteriormente y se almacenaron durante 7 días en un tanque de temperatura y humedad constante colocado en un ambiente con una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 50 % de HR. Se pesó una muestra de 3 mg de la resina en un plato antes y después del almacenamiento y se tomaron medidas usando un colorímetro de barrido diferencial (Q-2000, fabricado por TA Instrument) aumentando la temperatura de -50 °C a 100 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/minuto. El punto medio en la sección de inflexión de la curva de calor-temperatura resultante se tomó como la temperatura de transición vítrea (en lo sucesivo denominada Tg). La variación de Tg se calculó restando el valor de Tg medido antes del almacenamiento del valor de Tg medido después del almacenamiento. Una variación de Tg más pequeña muestra una mejor estabilidad de conservación.

(2) Tg de resina epoxídica curada

Se cortó una pieza de ensayo con una anchura de 10 mm, una longitud de 40 mm y un espesor de 2 mm de una muestra de resina epoxídica curada preparada de acuerdo con el <Método para la producción de resina epoxídica curada> descrito anteriormente y se sometió a medición mediante un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica (DMA-Q800, fabricado por TA Instruments) en las condiciones de un modo de deformación de flexión en voladizo, un tramo de 18 mm, una tensión de 20 µm, una frecuencia de 1 Hz y una tasa de aumento de temperatura constante de 5 °C/min para calentar de 40 °C a 200 °C. La Tg se determinó como la temperatura de inicio del módulo de elasticidad de almacenamiento en la curva de módulo de elasticidad de almacenamiento-temperatura resultante.

(3) Módulo de elasticidad de resina epoxídica curada

Se cortó una pieza de prueba con una anchura de 10 mm y una longitud de 60 mm de una muestra de resina epoxídica curada preparada de acuerdo con el <Método para la producción de resina epoxídica curada> descrito anteriormente y se sometió a una prueba de flexión de tres puntos usando un analizador Instron universal (fabricado por Instron Corporation) con una luz de 32 mm y una velocidad de cruceta de 100 mm/minuto según la norma JIS K7171 (1994) para medir el módulo de elasticidad. Se tomaron medidas de 6 especímenes (n = 6) y se adoptó el promedio como su módulo de elasticidad.

(4) Índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada

Se cortó una pieza de ensayo de 3 cm x 3 cm con un espesor de 2 mm de una muestra de resina epoxídica curada preparada de acuerdo con el <Método para la producción de resina epoxídica curada> descrito anteriormente. Esta pieza de ensayo se sometió a la medición del color de los objetos transmisores utilizando un espectrofotómetro (MSC-P, fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.) de acuerdo con la norma JIS Z8722 (2009) para determinar los valores de triestímulo. Se utilizó un iluminante D65 bajo la condición geométrica de e y las medidas se tomaron por colorimetría espectrofotométrica con un ancho de longitud de onda efectivo de 5 nm e intervalos de longitud de onda de 5 nm. El sistema de color utilizado fue el sistema de color XYZ. Sobre la base de los valores triestímulos así obtenidos, el índice de amarilleamiento se calculó de acuerdo con la norma JIS K7373 (2006).

(5) Aspecto de la tela tejida CFRP

La tela tejida CFRP se preparó de acuerdo con el <Método para la producción de tela tejida CFRP> descrito anteriormente y se sumergió en agua a 40 °C durante 7 días. Después de la inmersión, se observó el aspecto de la tela tejida CFRP centrándose visualmente en las porciones alrededor de las intersecciones de las fibras. Un espécimen se calificó como bueno cuando no se encontraron manchas blancas y se calificó como malo cuando se encontraron manchas blancas.

(Ejemplo 1)

Se preparó una composición de resina epoxídica de acuerdo con el <Método para la preparación de la composición de resina epoxídica> descrito anteriormente usando 20 partes en masa de TEPIC (marca registrada) -L, 25 partes en masa de JER (marca registrada) 828, y 55 partes en masa de Epotohto (marca registrada) YDF2001 como resinas epoxídicas del componente [A], 3 partes en masa de G-8009L como compuesto de imidazol del componente [B] y 1 parte en masa de ácido benzoico como compuesto ácido del componente [C].

Para esta composición de resina epoxídica, se midió la variación de Tg y se encontró que era de +4 °C, que muestra una alta estabilidad de conservación.

De la composición de resina epoxídica obtenida, la resina epoxídica curada se preparó de acuerdo con el <Método para la producción de resina epoxídica curada>. La Tg, el módulo de flexión y el índice de amarilleamiento de esta resina epoxídica curada se midieron y los resultados mostraron una Tg de 135 °C, un módulo de flexión de 3,5 GPa y un índice de amarilleamiento de 54, lo que sugiere que la resina curada tenía buenas propiedades físicas. A continuación, se preparó tela tejida CFRP a partir de la composición de resina epoxídica obtenida y se observó su aspecto. La observación no mostró manchas blancas.

(Ejemplos 2 a 19)

Excepto por el uso de los componentes de resina que se muestran en las Tablas 1 y 2, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para proporcionar composiciones de resina epoxídica, resinas epoxídicas curadas y CFRP de telas tejidas.

La estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, la Tg, el módulo de elasticidad y el índice de amarilleamiento de las resinas epoxídicas curadas y el aspecto del CFRP de la tela tejida determinado en cada Ejemplo se dan en las Tablas 1 y 2, que muestran que en todos ellos se obtuvieron buenos resultados.

(Ejemplo 20)

Excepto por el uso de un componente de resina libre de compuesto ácido como se muestra en la Tabla 2, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para proporcionar una composición de resina epoxídica, resina epoxídica curada y CFRP de tela tejida. La composición de resina epoxídica obtenida tenía una estabilidad de conservación ligeramente inferior a la del Ejemplo 1, pero fue casi tan buena como la del Ejemplo 1 con respecto a las otras propiedades físicas evaluadas.

(Ejemplo comparativo 1)

Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 3. Los resultados de la evaluación de las propiedades físicas también se muestran en la Tabla 3. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, la Tg y el módulo de elasticidad de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero la resina [A2] representó solo menos de 40 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas, que representaba 100 partes en masa y la resina epoxídica curada tenía un índice de amarilleamiento indeseable.

(Ejemplo comparativo 2)

Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 3. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 3. Se obtuvieron buenos resultados para la Tg y el módulo de elasticidad de las resinas epoxídicas curadas y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero la composición de resina epoxídica tenía una estabilidad de conservación ligeramente baja. Además, la resina [A2] representó solo menos de 40 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas, que representaba 100 partes en masa y la resina epoxídica curada tenía un índice de amarilleamiento indeseable.

(Ejemplo comparativo 3)

Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 3. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 3. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, la Tg y el índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero la resina [A1] representó solo menos de 10 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas, que representaba 100 partes en masa, y la resina epoxídica curada tenía un módulo de elasticidad pequeño.

(Ejemplo comparativo 4)

Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 3. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 3. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, la Tg y el índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero la resina [A1] representó solo menos de 10 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas, que representaba 100 partes en masa, y la resina epoxídica curada tenía un módulo de elasticidad pequeño.

(Ejemplo comparativo 5)

Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 3. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 3. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, la Tg y el índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero la resina [A1] representó solo menos de 10 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas, que representaba 100 partes en masa, y la resina epoxídica curada tenía un módulo de elasticidad pequeño.

(Ejemplo comparativo 6)

Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 3. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 3. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, la Tg y el módulo de elasticidad de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero la resina [A1] representó más de 40 partes en masa en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas, que representaba 100 partes en masa y la resina epoxídica curada tenía un índice de amarilleamiento indeseable.

(Ejemplo comparativo 7)

Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 3. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 3. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, el módulo de elasticidad y el índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero el peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] no alcanzó los 220 g/eq, y la resina epoxídica curada tenía una Tg baja.

(Ejemplo comparativo 8)

Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 4. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 4. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, el módulo de elasticidad y el índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero el peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] excedía los

500 g/eq, y la resina epoxídica curada tenía una Tg baja.

(Ejemplo comparativo 9)

- 5 Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 4. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 4. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, el módulo de elasticidad y el índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero el contenido del componente [B] era pequeño y la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi era inferior a 0,01, lo que dio como resultado una resina epoxídica curada con una Tg baja.

(Ejemplo comparativo 10)

- 15 Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 4. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 4. Se obtuvieron buenos resultados para la Tg y el módulo de elasticidad de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero el contenido del componente [B] era grande y la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi era superior a 0,06. Como resultado, la composición de resina epoxídica tenía una baja estabilidad de conservación y la resina epoxídica curada tenía un índice de amarilleamiento indeseable.

(Ejemplo comparativo 11)

- 25 Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 4. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 4. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica, el módulo de elasticidad y el índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de la tela tejida, pero el componente [B] no estaba contenido y la resina epoxídica curada tenía una Tg baja.

(Ejemplo comparativo 12)

- 35 Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 4. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 4. Se obtuvieron buenos resultados para la estabilidad de conservación de la composición de resina epoxídica y la Tg, el módulo de elasticidad y el índice de amarilleamiento de la resina epoxídica curada, pero el componente [B] no estaba contenido mientras que la dicianidamida sí, lo que dio como resultado manchas blancas en CFRP de tela tejida.

(Ejemplo comparativo 13)

- 45 Una composición de resina epoxídica, la resina epoxídica curada y CFRP de la tela tejida se prepararon mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando los componentes de resina dados en la Tabla 4. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 4. Se obtuvieron buenos resultados para la Tg de la resina epoxídica curada y el aspecto del CFRP de tela tejida, pero el componente [A1] no estaba contenido y la resina epoxídica curada tenía un módulo de elasticidad pequeño. Además, el contenido de componente [B] era grande y la relación entre el número de grupos imidazol y el número de grupos epoxi era superior a 0,06. Como resultado, la composición de resina epoxídica tenía una estabilidad de conservación indeseable y la resina epoxídica curada tenía un índice de amarilleamiento indeseable.

[Tabla 1]

[Tabla 1]

Componentes		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Composición de resina epoxídica (partes en masa)	[A1] resina epoxídica de tipo ácido isocianúrico	TEPIC®-S									
		TEPIC®-L	20	20	10	25	40				
		TEPIC®-PAS B22						20			
	[A] resina epoxídica	EPICLON® 830		20	20	20			40	15	15
		JER® 828	25	15			25	25			
		Epotohto® YDF2001	55	33			55	55			
		JER® 1001			70	55			40	55	45
		JER® 4004P								10	
		JER® 1007									20
	[A3] otra resina epoxídica	JER® 154		35							
	[B1] compuesto representado por la fórmula general (I)	G-8009L	3	3	3	3	3	3			
	[B2] compuesto representado por la fórmula general (II)	Curezol® P-0505							3	3	3
[B] compuesto de imidazol	[B3] otro compuesto imidazol	Curezol® 2MZ-H									
		Curezol® 2PZ									
	[C1] ácido carboxílico aromático	ácido benzoico	1	1	1	1	1	1			
	[C2] mezcla que contiene compuesto de éster de borato	Curezol® L-07N							1	1	1
	[C] compuesto ácido										
Parámetro de la composición de resina	peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] g · eq ⁻¹	322	322	341	323	299	322	322	253	374	417
	peso equivalente epoxi promedio sobre todas las resinas epoxídicas g · eq ⁻¹	224	184	276	209	168	223	283	194	242	255
Resultados de la evaluación de propiedades físicas	relación entre grupos imidazol y grupos epoxi	0,034	0,028	0,042	0,032	0,026	0,034	0,044	0,021	0,026	0,027
	composición de resina epoxídica	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3
	Tg °C	135	136	125	133	144	134	133	128	139	127
	módulo de elasticidad GPa	3,5	3,5	3,3	3,5	3,7	3,5	3,3	3,5	3,5	3,5
	índice de amarilleamiento	54	77	58	55	72	63	78	54	41	34
CFRP de tela tejida	aspecto (mancha blanca ausente: bueno, mancha blanca existente: malo)	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno

[Tabla 2]

Composición de resina epoxídica (partes en masa)		Componente		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	
Composición de resina epoxídica (partes en masa)	[A] resina epoxídica	[A1] resina epoxídica de tipo ácido isocianúrico	TEPIC®-S TEPIC®-L TEPIC® -PAS B22 EPICLON®830	30	30	30								
		[A2] resina epoxídica de tipo bisfenol	JER® 828 Epotohto® YDF2001 JER® 1001 JER® 4004P JER® 1007	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
		[A3] otra resina epoxídica	JER® 154											
	[B] compuesto de imidazol	[B1] compuesto representado por la fórmula general (I)	G-8009L											3
		[B2] compuesto representado por la fórmula general (II)	Curezol® P-0505	2	3	8				4,3	3	3	3	
		[B3] otro compuesto imidazol	Curezol® 2MZ-H Curezol® 2PZ				1,3	2,2						
	[C] compuesto ácido	[C1] ácido carboxílico aromático	ácido benzoico				1	1	1					
		[C2] mezcla que contiene compuesto de éster de borato	Curezol® L-07N	1	1	1					0,5	3	6	
	Parámetro de la composición de resina	peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] g · eq ⁻¹		308	308	308	322	322	322	322	322	322	322	322
		peso equivalente epoxi promedio sobre todas las resinas epoxídicas g · eq ⁻¹		190	190	190	224	224	224	224	224	224	224	224
Resultados de la evaluación de propiedades físicas	relación entre grupos imidazol y grupos epoxi		0,014	0,020	0,054	0,036	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	
	composición de resina epoxídica		0	3	7	4	4	4	4	5	3	1	11	
	resina epoxídica		128	137	148	130	132	138	138	136	133	131	135	
	CFRP de tela tejida		27	41	70	62	67	40	40	52	56	51	59	

[Tabla 3]

[Tabla 3]		Componentes		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Composición de resina epoxídica (partes en masa)	[A] resina epoxídica	[A1] resina epoxídica de tipo ácido isocianúrico	TEPIC®-L	20	20				50	20
		[A2] resina epoxídica de tipo bisfenol	EPICLON® 830 JER® 828 Epotohto® YDF2001 JER® 1001 JER® 1007	10 22	10 22	31 69	25 55	25 55	20	80
		[A3] otra resina epoxídica	SUMI-EPOXY® ELM434 JER® 154				20		30	
		[B2] compuesto representado por la fórmula general (II)	Curezo® P-0505	3	3	3	3	3	3	3
		[B3] otro compuesto imidazol	Curezo® 1B2PZ							
	[B] compuesto de imidazol	[B'] endurecedor distinto del compuesto imidazol	JER Cure® DIC7 DCMU99 Curezo® L-01B							
		[C] compuesto ácido	Curezo® L-07N	1		1	1	1	1	1
		peso equivalente epoxi promedio de la resina [A2] g · eq ⁻¹		322	322	323	322	322	279	172
		peso equivalente epoxi promedio sobre todas las resinas epoxídicas g · eq ⁻¹		176	176	323	241	277	148	151
		relación entre grupos imidazol y grupos epoxi		0,019	0,019	0,035	0,026	0,030	0,016	0,016
Parámetro de la composición de resina	composición de resina epoxídica	estabilidad de conservación (variación de Tg °C)		4	10	4	4	4	4	4
Resultados de la evaluación de características	resina epoxídica curada	Tg °C		138	137	129	127	127	137	112
	CFRP de tela tejida	módulo de elasticidad GPa		3,5	3,5	3,0	3,1	3,1	3,7	3,5
		índice de amarilleamiento		100	98	26	79	61	101	68
		aspecto (mancha blanca ausente: bueno, mancha blanca existente: malo)		bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno

[Tabla 4]

[Tabla 4]								
	Componentes		Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13
	[A1] resina epoxídica de tipo ácido isocianúrico	[A2] resina epoxídica de tipo bisfenol						
Composición de resina epoxídica (partes en masa)			20	20	20	20	20	
			20	25	25	25	25	
								70
				55	55	55	55	
			60					
								30
			3	1	8			20
Parámetro de la composición de resina							6	
						6	3	
								11
			1	1	1			
			545	306	306	306	306	189
Resultados de la evaluación de características			290	218	218	218	218	186
			0,031	0,008	0,062	-	-	0,133
			4	1	11	4	4	10
			111	100	149	105	124	143
			3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,1
		27	29	126	73	30	151	
		bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	malo	bueno

Aplicabilidad industrial

La composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención sirve para producir una resina epoxídica curada que simultáneamente posee una resistencia al calor elevada, un módulo de elasticidad alto y poco color y, por lo tanto, los materiales compuestos reforzados con fibra que contienen esta como resina matriz tienen una alta resistencia al calor, buenas propiedades mecánicas y poco color. Asimismo, los artículos moldeados producidos a partir de dichos materiales compuestos reforzados con fibras no sufren la formación de manchas blancas en la superficie de los mismos, y esta característica, en combinación con su característica de poco color, puede garantizar una alta designabilidad. La composición de resina epoxídica, el material compuesto preimpregnado y reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención puede aplicarse favorablemente a aplicaciones deportivas y aplicaciones industriales generales.

REIVINDICACIONES

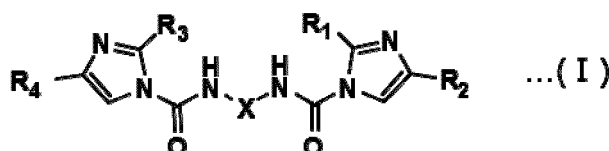
1. Una composición de resina epoxídica que comprende una resina epoxídica como componente [A] y un compuesto imidazol como componente [B] y que cumple las condiciones (a) a (d) mencionadas a continuación:

- (a) contiene una resina epoxídica de tipo isocianurato [A1] como componente [A] en una cantidad de 10 a 40 partes en masa con respecto a la cantidad total de resinas epoxídicas que representa 100 partes en masa,
 (b) contiene una resina epoxídica de tipo bisfenol [A2] como componente [A] en una cantidad de 40 a 90 partes en masa con respecto a la cantidad total de resinas epoxídicas que representa 100 partes en masa,
 (c) la resina [A2] tiene un peso equivalente de epoxi promedio de 220 a 500 g/eq, y
 (d) el contenido de componente [B] es tal que la relación entre el número de grupos imidazol y el número total de grupos epoxi en las resinas epoxídicas es de 0,01 a 0,06.

2. Una composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, en la que el componente [B] tiene un peso equivalente imidazol de 180 g/eq o más.

3. Una composición de resina epoxídica según las reivindicaciones 1 o 2, en la que un compuesto [B1], representado por la fórmula general (I), está contenido como componente [B].

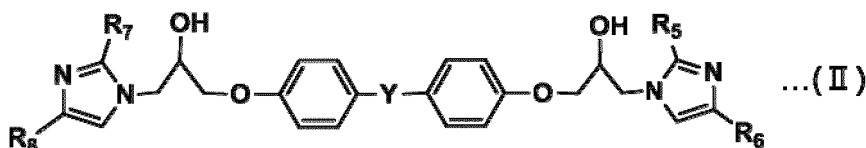
[Fórmula química 1]



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático con un número de carbonos de 1 a 20, o un grupo fenilo, y X es un grupo alquileo o un grupo hidrocarburo aromático.

4. Una composición de resina epoxídica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que un compuesto [B2], representado por la fórmula general (II), está contenido como componente [B].

[Fórmula química 2]



en la que R₅, R₆, R₇ y R₈ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo alifático con un número de carbonos de 1 a 20, o un grupo fenilo, e Y es un enlace sencillo, un grupo alquileo, un grupo alquileno, un grupo éter o un grupo sulfonilo.

5. Una composición de resina epoxídica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un compuesto ácido como componente [C].

6. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 5, que comprende un ácido carboxílico aromático [C1] como componente [C].

7. Una composición de resina epoxídica según las reivindicaciones 5 o 6, que comprende un compuesto éster de borato [C2] como componente [C].

8. Una composición de resina epoxídica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la diciandiamida representa 0,5 partes en masa o menos en relación con la cantidad total de resinas epoxídicas que representa 100 partes en masa.

9. Un material preimpregnado que comprende una composición de resina epoxídica como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y fibra de refuerzo.

10. Un material preimpregnado según la reivindicación 9, en el que la fibra de refuerzo está en forma de tela tejida.

11. Un material preimpregnado como se establece en las reivindicaciones 9 o 10, en el que la fibra de refuerzo es fibra

de carbono.

12. Un material compuesto reforzado con fibra que puede obtenerse mediante el curado de un material preimpregnado como se establece en la reivindicación 11.