

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 341**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 81/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2020** **PCT/JP2020/024600**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2021** **WO21033423**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2020** **E 20854569 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 4019571**

54 Título: **Material compuesto reforzado con fibra de carbono**

30 Prioridad:

19.08.2019 JP 2019149960

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2024

73 Titular/es:

THE UNIVERSITY OF TOKYO (33.3%)
3-1 Hongo 7-chome, Bunkyo-ku
Tokyo 113-8654, JP;
MORIMOTO, AKIO (33.3%) y
FURUSHO, NAOYUKI (33.3%)

72 Inventor/es:

SAKATA, ICHIRO;
FUGETSU, BUNSHI;
UEKI, TAKAYUKI;
MORIMOTO, AKIO y
FURUSHO, NAOYUKI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 985 341 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

Material compuesto reforzado con fibra de carbono

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra de carbono.

5 TÉCNICA ANTECEDENTE

Un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene fibra de carbono y resina matriz combinadas entre sí tiene, por ejemplo, excelente resistencia, rigidez y estabilidad dimensional teniendo al mismo tiempo un peso ligero y, por tanto, se utiliza para artículos deportivos, aeronaves, automóviles y similares. Sin embargo, se sabe que, en este tipo de material compuesto, las propiedades físicas en la dirección de alineación de la fibra de carbono y las propiedades físicas en las otras direcciones son significativamente diferentes, la resistencia al impacto del material compuesto depende de la tenacidad interlaminar entre la fibra de carbono y la resina matriz, y es probable que la baja tenacidad de la resina matriz origine roturas debido a la tensión aplicada desde una dirección distinta a la dirección de alineación de la fibra de carbono. En caso de que se origine la rotura de este modo, la resina matriz puede dispersarse y sus fragmentos pueden provocar daños secundarios.

Como medidas para mejorar esto, se sugiere que se produzca un material compuesto reforzado con fibra de carbono usando fibra de carbono aplicada con agente de apresto que tenga una excelente adhesividad interfacial entre la fibra de carbono y la resina matriz y que permita que el material compuesto reforzado con fibra de carbono exhiba una alta tenacidad (Literatura de Patente 1).

Adicionalmente, se sugiere un complejo de nanocarbono que contiene nanocarbono y nanocelulosa que está modificado por un grupo funcional para obtener el efecto de aumentar de forma estable y uniforme la resistencia mecánica de un material compuesto reforzado con fibra de carbono (Literatura de Patente 2). El documento JP 2019001872 A describe un material compuesto reforzado con fibra de carbono que incluye fibras de carbono y una matriz de resina termoestable.

LISTA DE CITAS

25 [LITERATURA DE PATENTES]

[PTL 1] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 2017-119936

[PTL 2] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 2017-110114

COMPENDIO DE LA INVENCION

PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION

30 Aquí, la invención descrita en la Literatura de Patente 1 utiliza fibra de carbono a la que se aplica un agente de apresto que contiene nanocelulosa que tiene un diámetro de fibra promedio en número de 1 a 1000 nm y un compuesto que contiene grupos epoxi, y requiere un tratamiento previo para la fibra de carbono para fijar el agente de apresto a la fibra de carbono. Un tratamiento de este tipo puede reducir la resistencia de la fibra de carbono. Además, el coste de producción aumenta debido a que se requiere dicha etapa de tratamiento. La Literatura de Patente 2 describe un compuesto de nanotubos de carbono que contiene nanotubos de carbono y nanocelulosa que está modificado por un grupo funcional. Sin embargo, la Literatura de Patente 2 no indica que se produzca un material compuesto utilizando el complejo de nanotubos de carbono.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tenga excelentes propiedades mecánicas a bajo costo.

40 SOLUCION A LOS PROBLEMAS

Los autores de la presente invención han llevado a cabo estudios exhaustivos para resolver el problema descrito anteriormente. Como resultado, los autores de la invención han descubierto que se obtiene fácilmente un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene excelentes propiedades mecánicas utilizando un complejo de nanocelulosa y nanocarbono, en particular, óxido de grafeno, en combinación con una resina termoestable predeterminada, para completar la presente invención. El resumen de la presente invención es el siguiente.

(1) Un material compuesto reforzado con fibra de carbono que incluye fibra de carbono y una composición de resina termoestable y donde

la composición de resina termoestable es un producto curado de una composición líquida que contiene poliéster insaturado, un agente de curado, un iniciador de polimerización, y un complejo de nanocarbono/nanocelulosa que contiene nanocarbono modificado por un grupo funcional y nanocelulosa,

en la composición de resina termoestable está dispersado un complejo de grafeno modificado por el grupo funcional y la nanocelulosa,

la composición de resina termoestable contiene de 0,05 a 15 % en peso del nanocarbono/complejo de nanocelulosa, y

- 5 una tensión puntual máxima del material compuesto reforzado con fibra de carbono en una prueba de tracción según JIS K 7164 es 410 N/mm² o más, y una tensión puntual máxima del material compuesto reforzado con fibra de carbono en una prueba de flexión de tres puntos según JIS K 7171 es 310 N/mm² o más.

(2) El material compuesto reforzado con fibra de carbono según (1) en el que el nanocarbono es grafeno.

EFFECTOS VENTAJAS DE LA INVENCION

- 10 De acuerdo con la presente invención, el material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene excelentes propiedades mecánicas se puede proporcionar a bajo coste.

DESCRIPCIÓN DE FORMAS DE REALIZACIÓN

- 15 Un material compuesto reforzado con fibra de carbono de acuerdo con una forma de realización de la presente invención incluye fibra de carbono y una composición de resina termoestable. La composición de resina termoestable es un producto curado de una composición líquida que contiene poliéster insaturado, un agente de curado, un iniciador de polimerización y un complejo de grafeno/nanocelulosa (en lo sucesivo, denominado "complejo de nanocarbono/celulosa") que contiene nanocarbono modificado por un grupo funcional y nanocelulosa. En la composición de resina termoestable, el complejo de nanocarbono/celulosa está disperso. La composición de resina termoestable contiene de 0,05 a 15 % en peso del complejo de nanocarbono/celulosa. En el material compuesto reforzado con fibra de carbono, una tensión puntual máxima en una prueba de tracción según JIS K 7164 es 410 N/mm² o más, y una tensión puntual máxima en una prueba de flexión de tres puntos según JIS K 7171 es 310 N/mm² o más.

- 25 Aunque la razón por la cual se obtiene la excelente resistencia mecánica como se ha descrito antes al combinar de esta manera fibra de carbono y el producto curado obtenido curando la composición líquida que contiene componentes específicos puede no estar clara, por ejemplo, las razones para ello pueden ser que (i) se mejora la adhesividad entre la fibra de carbono y la resina de poliéster insaturado que sirve como resina matriz, y (ii) el complejo de nanocarbono/celulosa está uniformemente dispersado en la composición líquida y, por tanto, se forma una estructura de red continua de nanocarbono/celulosa en la resina de poliéster insaturado mediante interacción con la resina de poliéster insaturado generada durante la reacción entre el poliéster insaturado y un agente de curado líquido. Adicionalmente, se considera que, además de mejorar la resistencia mecánica, también se mejoran las características de rotura de la resina de poliéster insaturado que sirve como resina matriz mediante la acción de (ii), inhibir que los fragmentos se dispersen en el momento de la rotura.

- 35 El poliéster insaturado es un compuesto polimérico que se obtiene mediante policondensación de polialcohol y un componente ácido formado por ácido dibásico α,β -insaturado o un anhídrido del mismo, o policondensación de polialcohol, y un componente ácido formado por un ácido dibásico α,β -insaturado o un anhídrido del mismo y un ácido dibásico saturado o un anhídrido del mismo, y que tiene un enlace insaturado y un enlace éster en una cadena molecular principal. El poliéster insaturado tiene una baja homopolimerización y, por tanto, se copolimeriza con un agente de curado, obteniendo de este modo una resina curada. En la presente invención, se hace referencia a la resina curada como resina de poliéster insaturado.

- 40 El ácido dibásico α,β -insaturado y el anhídrido del mismo no están particularmente limitados siempre que sean los utilizados generalmente. Ejemplos de los mismos incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido HET y anhídridos de ácido de los mismos. Uno de ellos puede usarse solo o pueden usarse varios de ellos en combinación.

- 45 El ácido dibásico saturado y su anhídrido no están particularmente limitados siempre que sean los utilizados generalmente. Ejemplos de los mismos incluyen ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido bifenildicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido 5-terc-butil-1,3-benzenodicarboxílico y anhídridos de ácido de los mismos. Uno de ellos puede usarse solo o pueden usarse varios de ellos en combinación.

- 50 El polialcohol no está particularmente limitado siempre que sea uno de uso general. Ejemplos de los mismos incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-metilpropano-1,3-diol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dimetil-1,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilpropanoato, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 2-metil-1,4-butanodiol, glicerina, 2,5-dihidroximetilfurano y un aducto de bisfenol A y óxido de alquileno. Uno de ellos puede usarse solo o pueden usarse varios de ellos en combinación.

El poliéster insaturado se puede sintetizar usando un éster de alquilo inferior de ácido dibásico saturado según sea necesario además de los componentes descritos anteriormente. Dicho éster de alquilo inferior no está particularmente limitado siempre que sea uno de uso general. Ejemplos de los mismos incluyen ftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, tereftalato de dietilo, isoftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, tereftalato de dibutilo e isoftalato de dibutilo.

El agente de curado no está particularmente limitado siempre que sea uno de uso general. Ejemplos de los mismos incluyen derivados de estireno tales como estireno, cloroestireno, viniltolueno, diviniltolueno y p-metilestireno, metacrilato de metilo, ésteres alquílicos de ácido metacrílico o ácido acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo, ésteres hidroxialquílicos de ácido metacrílico o ácido acrílico, tal como β -hidroximetacrilato de etilo y β -hidroxiacrilato de etilo, y ésteres metacrílicos o acrílicos multifuncionales, tales como ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol y trimetacrilato de trimetilolpropano. Uno de ellos puede usarse solo o pueden usarse varios de ellos en combinación. Entre ellos, son preferibles los derivados de estireno y es particularmente preferible el estireno.

El iniciador de polimerización no está particularmente limitado siempre que sea uno de uso general. Ejemplos de los mismos incluyen iniciadores de polimerización que usan calor e iniciadores de polimerización que usan radiación. Ejemplos del iniciador de polimerización que usa calor incluyen peróxidos de cetona tales como peróxido de metiletilcetona y peróxido de acetilacetona, peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzoílo, peroxi ésteres tales como peroxibenzoato de t-butilo, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno y peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dicumilo. Ejemplos de iniciador de polimerización que utiliza radiación incluyen benzofenonas tales como benzofenona, ortobenzoilbenzoato de bencilo y metilo, éteres de benzoína tales como alquiléteres de benzoína, acetofenonas tales como bencildimetilcetal, 2,2-dietoxiacetofenona, 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, 4-isopropil-2-hidroxi-2-metilpropiofenona y 1,1-dicloroacetofenona, y tioxantonas tales como 2-clorotioxantona, 2-metiltioxantona y 2-isopropiltioxantona. Uno de ellos puede usarse solo o se pueden usar varios de ellos en combinación.

La cantidad de iniciador de polimerización que se va a añadir se puede determinar según sea apropiado de acuerdo con, por ejemplo, los tipos de poliéster insaturado, el agente de curado y el iniciador de polimerización. Sin embargo, desde el punto de vista de reducir los grupos funcionales reactivos residuales del agente de curado líquido y asegurar buenas propiedades mecánicas del producto curado, la cantidad del iniciador de polimerización en la composición líquida es preferiblemente de 0,01 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5 % en peso, e incluso más preferentemente de 0,1 a 3 % en peso.

Además del iniciador de polimerización, se puede utilizar un acelerador, para acelerar aún más la reacción entre el poliéster insaturado y el agente de curado. Ejemplos de dicho acelerador incluyen jabones metálicos tales como naftenato de cobalto, octilato de cobalto, octilato de zinc, octilato de vanadio, naftenato de cobre y naftenato de bario, quelatos metálicos tales como acetilacetato de vanadio, acetilacetato de cobalto y acetilacetato de hierro, anilina, anilinas N,N-sustituidas tales como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina, 4-(N,N-dimetilamino)benzaldehído, 4-[N,N-bis(2-hidroxietil)amino]benzaldehído, 4-(N-metil-N-hidroxietilamino)benzaldehído, N,N-bis(2-hidroxipropil)-p-toluidina, N-etil-m-toluidina, trietanolamina, m-toluidina, dietilentriamina, piridina, fenilmorfolina, piperidina, N,N-bis(2-hidroxietil)anilina y dietanolanilina, y aminas tales como p-toluidina N,N-sustituida y 4-(amino-N,N-sustituido)benzaldehído. Uno de ellos puede usarse solo o se pueden usar varios de ellos en combinación.

La composición de poliéster insaturado curable que contiene el poliéster insaturado y el agente de curado puede estar disponible comercialmente. Ejemplos de dicha composición incluyen SUNDHOMA 5595(A)PT, 2915PT, FH-123-N, FH-123-W, FH-123-S, NR2907(A)PT, 2198(A)PT, LP-921-N, LP-924-N, FG-283, FG-387 y 668PT fabricados por DIC Material Inc., y U-Pica 4015, 4072, 4075, 4080, 4083, 4183, 4190, 4300, 4350, 4580, 5027, 5116, 5126, 22-34 y 22-44 fabricados por Japan U-Pica Company Ltd. Uno de ellos puede usarse solo o se pueden usar varios de ellos en combinación.

Ejemplos del nanocarbono utilizado para el nanocarbono modificado por un grupo funcional incluyen nanotubos de carbono, fullereno, grafeno y mezclas de los mismos. Entre ellos, se prefiere el grafeno. Ejemplos del grupo funcional que modifica el nanocarbono incluye un grupo funcional que contiene un átomo de oxígeno. Ejemplos de grupos funcionales que contienen un átomo de oxígeno incluyen un grupo epoxi, un grupo carboxi y un grupo hidroxil. Entre los nanocarbonos modificados por dicho grupo funcional, se prefiere el grafeno modificado por un grupo funcional y el óxido de grafeno se prefiere de forma particular ya que se mejora aún más la resistencia del material compuesto.

Como el grafeno modificado por un grupo funcional, por ejemplo, se puede utilizar el grafeno que se describe en la publicación, "Mass Production of Graphene OX from Expanded Graphite; Materials Letters, Volumen 109, 15 de octubre de 2013, Páginas 207-210: Ling Sun, Bunshi Fugetsu". Este se describirá brevemente a continuación.

El grafeno modificado por un grupo funcional incluye óxido de grafeno modificado por un grupo funcional tal como un grupo epoxi, un grupo carboxi o un grupo hidroxil. El grafeno es un nanocarbono bidimensional, y su anchura media es de aproximadamente varios cientos de nm a varias decenas de μm y es preferiblemente de aproximadamente 300 nm a 5 μm . Se prefiere el grafeno monocapa y el grafeno de 2 a 10 capas, y es más preferible el grafeno de 2 a 5 capas.

Ejemplos de nanocelulosa incluyen nanocelulosa obtenida introduciendo, en α -celulosa, un grupo funcional polar que tiene afinidad por la resina de poliéster insaturado. Ejemplos de dicho grupo funcional incluyen grupos funcionales hidrófilos. De forma más específica, ejemplos de los mismos incluyen un grupo hidroxilo, un grupo carboxi, un grupo carbonilo y un grupo amino. Entre ellos, se prefieren un grupo hidroxilo, un grupo carboxi y un grupo carbonilo. En el grupo carboxi, un ion hidrógeno puede estar sustituido con un ion metálico (esto se conoce como sal metálica de un grupo carboxi). Ejemplos de nanocelulosa modificada por dicho grupo funcional incluyen nanofibras de celulosa oxidadas con catalizador TEMPO (también denominada nanocelulosa oxidadada con TEMPO). La nanofibra de celulosa oxidadada con catalizador TEMPO se obtiene oxidando pasta o similar con catalizador TEMPO y llevando a cabo a continuación un proceso de afinado en el producto obtenido y, en la nanofibra de celulosa oxidadada con catalizador TEMPO, se introducen en la α -celulosa grupos carboxi o sal metálica de grupos carboxi. En cuanto al tamaño de la nanocelulosa, el diámetro promedio es de aproximadamente 1 nm a 800 nm y la longitud promedio es de aproximadamente 100 nm a 1000 μ m. También se puede usar nanocelulosa tal como nanofibra de celulosa y nanocristal de celulosa obtenidos usando un método convencionalmente conocido distinto de la introducción de un grupo funcional polar.

El complejo de nanocarbono/nanocelulosa puede contener además un aglutinante de reticulación. Dicho aglutinante de reticulación puede ser un aglutinante de reticulación que puede mejorar la unión entre nanocarbono modificado por el grupo funcional y nanocelulosa. Ejemplos de los mismos incluyen alcoholes superiores, derivados de la celulosa, lignina, amilosa y amilopectina. Entre ellos, son particularmente preferibles los derivados de la celulosa. Un aglutinante de reticulación de este tipo es más preferible cuando se utiliza nanocelulosa modificada por un grupo funcional.

El complejo de nanocarbono/nanocelulosa se puede formar, por ejemplo, mediante una etapa de secado por aspersión de una solución mixta que contiene nanocarbono modificado por el grupo funcional y nanocelulosa. Se prefiere un método de formación de este tipo que utiliza la etapa de secado por aspersión en el caso en el que se utilizan óxido de grafeno y nanofibras de celulosa oxidadas con catalizador TEMPO.

La composición de resina termoestable contiene de 0,05 a 15 % en peso del complejo de nanocarbono/nanocelulosa. Así, se considera que se obtiene una buena adhesividad entre la fibra de carbono y la composición de resina termoestable, y las moléculas en la resina de poliéster insaturado forman una estructura uniforme. En la composición de resina termoestable, preferiblemente están contenidos de 99,5 a 85 % en peso de componentes derivados del poliéster insaturado y del agente de curado líquido.

La composición de resina termoestable puede contener aditivos distintos de los componentes descritos anteriormente de acuerdo con el uso o similares, siempre que no se vean afectadas la dispersabilidad del complejo de nanocarbono/nanocelulosa y las propiedades mecánicas del material compuesto. Ejemplos de dicho aditivo incluyen un agente colorante tal como un pigmento, un plastificante, un retardante de la llama, un estabilizador, un agente antiestático, un potenciador de la resistencia al impacto, un agente espumante, un agente antibacteriano/antifúngico, una carga conductora, un agente antibacteriano/antifúngico, un agente conductor, un agente antiempañante, un agente de reticulación y un disolvente.

Se puede adoptar una fibra de carbono que se utiliza generalmente en un material compuesto reforzado con fibra. Ejemplos de las mismas incluyen fibras de carbono basadas en poliacrilonitrilo (PAN), basadas en alquitrán y basadas en rayón. La forma de la fibra de carbono no está particularmente limitada. Ejemplos de las mismas incluyen hilos trenzados, hilos sin trenzar e hilos sin torsión. Se prefieren los hilos sin trenzar y los hilos sin torsión desde el punto de vista del equilibrio entre las características de moldeabilidad y resistencia del material compuesto reforzado con fibra de carbono.

En el caso en el que la fibra de carbono tenga forma de lámina, ejemplos de la forma de la fibra de carbono incluyen tela tejida, tela de punto y tela no tejida. La textura de la tela tejida no está particularmente limitada y se pueden adoptar varias texturas de ligamento. Ejemplos de las mismas incluyen ligamento simple, ligamento combinado, ligamento de pelo y ligamento de gasa de vuelta. Ejemplos de ligamento sencillo incluyen tres ligamentos de tejido de fondo de ligamento tafetán, ligamento de sarga y ligamento de satén, ligamentos derivados de los mismos, ligamentos mixtos en los que se mezclan los tres ligamentos de tejido de fondo y los ligamentos derivados de los mismos, ligamentos distintos de los tres ligamentos de tejido de fondo y los ligamentos derivados de los mismos, y ligamentos con dibujos que tienen patrones formados sobre ellos. Ejemplos de ligamentos combinados incluyen ligamentos con respaldo por urdimbre, ligamentos con respaldo por trama y doble ligamento. Ejemplos de ligamentos de pelo incluyen ligamentos de terciopelo y ligamentos de toallas. Ejemplos de ligamentos de gasa de vuelta incluyen ligamentos de gasa y ligamentos de gasa simples. Ejemplos de ligamentos de punto incluyen ligamentos de punto por trama y ligamentos de punto por urdimbre. Ejemplos de ligamentos de punto por trama incluyen puntadas lisas, puntadas de bordón, puntadas del revés, puntadas dobladas, puntadas flotantes, puntadas de alforza, puntadas pelerine, puntadas entrelazadas, puntadas en rack y puntadas plisadas. Ejemplos de ligamentos de punto por urdimbre incluyen punto denbigh, punto vandyke, punto de cordón, punto de pilar, punto de pliegue, punto de dos agujas, punto denbigh doble, punto atlas doble, punto de cordón doble, punto de medio tricot, punto de satén, punto de piel de tiburón, punto de cordón de reina, punto de pelo, punto de piña, punto de incrustación y punto milanesa. Como tela no tejida, por ejemplo, se pueden adoptar varios tipos de telas no tejidas basadas en los términos especificados en a) de JISL0222.

El material compuesto reforzado con fibra de carbono contiene preferiblemente de 10 a 60 % en peso de la composición de resina termoestable y contiene, más preferiblemente de 40 a 50 % en peso de la misma. De este modo, se puede formar un material compuesto que tenga un buen equilibrio con la fibra de carbono. El material compuesto reforzado con fibra de carbono contiene preferiblemente de 90 a 40 % en peso de la fibra de carbono y más contiene preferiblemente de 60 a 50 % en peso de la misma.

El material compuesto reforzado con fibra de carbono que contiene la fibra de carbono y la composición de resina termoestable se puede producir mediante un método predeterminado. Por ejemplo, se prepara una composición líquida que contiene el poliéster insaturado, el agente de curado, el iniciador de polimerización y el complejo de nanocarbono descritos anteriormente, y los aditivos que se añadirán según sea necesario, y la composición líquida y la fibra de carbono se usan para combinar la fibra de carbono y la resina de poliéster insaturado que sirve como resina matriz usando diversos métodos de moldeo conocidos convencionalmente según el propósito, obteniendo así un producto moldeado formado a partir del material compuesto reforzado con fibra de carbono. Ejemplos del método de moldeo incluyen un método de disposición manual, un método de pulverización, un método de prensado en frío, un método de moldeo por pultrusión, un método de bobinado de filamentos, un método de moldeo rotacional, un método SMC y un método de matriz adaptada a preformas. Además, también se puede obtener un producto moldeado formado por el material compuesto reforzado con fibra de carbono impregnando fibra de carbono en forma de lámina con la composición líquida para producir un preimpregnado, y luego apilando, calentando y uniendo por presión una pluralidad de los preimpregnados. Para el preimpregnado se puede adoptar un método convencionalmente conocido.

La composición líquida se puede preparar mezclando el poliéster insaturado, el agente de curado, el iniciador de polimerización y el complejo de nanocarbono, y los aditivos que se añadirán según sea necesario. El orden y el tiempo de mezcla, la manera de agitar y similares no están limitados siempre que el complejo de nanocarbono pueda dispersarse uniformemente.

Como se ha descrito antes, la composición líquida deseada se puede preparar simplemente mezclando y agitando componentes predeterminados, y la composición líquida y la fibra de carbono típica se combinan, por lo que se puede producir el material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene excelentes propiedades mecánicas. Por tanto, puede reducirse el coste de producción. En el material compuesto reforzado con fibra de carbono obtenido como se ha descrito antes, el complejo de nanocarbono está uniformemente dispersado en la resina matriz y la estructura molecular de la resina de poliéster insaturado es uniforme. Por tanto, el material compuesto reforzado con fibra de carbono tiene excelentes propiedades mecánicas tales que la tensión puntual máxima en la prueba de tracción según JIS K 7164 es 410 N/mm² o más, y la tensión puntual máxima en la prueba de flexión de tres puntos según JIS K 7171 es 310 N/mm² o más. Además, se impide que los fragmentos se dispersen en el momento de la rotura. Por tanto, incluso si se produce una rotura, también se puede esperar una reducción del daño secundario debido a los fragmentos. Por tanto, la presente invención es aplicable a diversos usos para aeronaves, automóviles (por ejemplo, carrocerías de automóviles eléctricos), bicicletas, barcos, contenedores, robots y similares.

La forma de realización de la presente invención se describirá a continuación basándose en ejemplos.

EJEMPLOS

(Ejemplo de producción 1)

Se preparó óxido de grafeno de acuerdo con la descripción de la publicación, "Mass production of graphene oxide from expanded graphite" "*Producción masiva de óxido de grafeno a partir de grafito expandido*"; Materials Letters, volumen 109, 15 de octubre de 2013, páginas 207-210: Ling Sun, Bunshi Fugetsu". Se mezclaron un coloide que contenía 0,3 % en peso de nanocelulosa oxidada con TEMPO y un coloide que contenía 0,5 % en peso de óxido de grafeno en una proporción de 1:1 (volumen), se agitaron uniformemente y luego se obtuvo un complejo de grafeno/nanocelulosa (complejo de nanocarbono) mediante un procesador de secado por aspersión.

(Ejemplo 1)

Se obtuvo una composición líquida mezclando 99 partes en peso de una composición de poliéster insaturado (SUNDHOMA FH-123-W fabricado por DIC Material Inc., que contiene estireno), 1 parte en peso del complejo de nanocarbono obtenido en el ejemplo de producción 1, y 1 parte en peso de un iniciador (Kayamek M fabricado por Kayaku Akzo Co., Ltd., peróxido de metiletilcetona) y dispersando el complejo de grafeno/nanocelulosa en líquido.

Se apilaron seis tejidos de fibra de carbono (fabricados por Taiwan Electric Insulator Co., Ltd., hilo 3K, ligamento tafetán, 200 g/m²) mientras se impregnaban con la composición líquida obtenida, mediante un método de disposición manual, y después se curó el poliéster insaturado para obtener resina de poliéster insaturado, con lo que se obtuvo un material compuesto reforzado con fibra de carbono formado a partir de la fibra de carbono y la composición de resina de poliéster insaturado. El material compuesto reforzado con fibra de carbono se obtuvo como una placa plana que tenía un tamaño de 300x250x2 mm. A partir de este se obtuvo una probeta de prueba para una prueba de evaluación que se describe a continuación. La relación en peso (A/B) de la fibra de carbono (A) a la composición de resina de poliéster insaturado (B) fue 50/50.

(Ejemplo 2)

- 5 Se obtuvieron un material compuesto reforzado con fibra de carbono y una probeta de prueba del mismo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se obtuvo una composición líquida mezclando 97 partes en peso de una composición de resina de poliéster insaturado (SUNDHOMA FH-123-W fabricada por DIC Material Inc.), 3 partes en peso del complejo de nanocarbono obtenido en el Ejemplo de producción 1, y 1 parte en peso de un iniciador (Kayamek M fabricado por Kayaku Akzo Co., Ltd, peróxido de metiletilcetona) y dispersando el complejo de nanocarbono en líquido.

(Ejemplo comparativo 1)

- 10 Se obtuvieron un material compuesto reforzado con fibra de carbono y una probeta de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se mezclaron 100 partes en peso de una composición de resina de poliéster insaturado (SUNDHOMA FH-123-W fabricada por DIC Material Inc.) y 1 parte en peso de un iniciador (Kayamek M fabricado por Kayaku Akzo Co., Ltd, peróxido de metiletilcetona).

(Evaluación)

<Prueba de tracción>

- 15 Se realizó una prueba de tracción según JIS K 7164 para calcular una tensión puntual máxima. Como máquina de prueba se utilizó AG-300kNXplus fabricada por SHIMADZU CORPORATION. La velocidad de tracción fue de 2 mm/min y la temperatura fue de 23 °C. La probeta de prueba era una probeta de prueba tipo 1B según JIS K 7164. La prueba se llevó a cabo cinco veces y se adoptó el valor promedio como la tensión puntual máxima [N/mm²] en la prueba de tracción. Los resultados del cálculo se indican en la Tabla 1.

- 20 <Prueba de flexión de tres puntos>

- 25 Se realizó una prueba de flexión de tres puntos según JIS K 7171 para calcular una tensión puntual máxima. Como máquina de pruebas se utilizó AG-I 100kN fabricada por SHIMADZU CORPORATION. La distancia entre los puntos de apoyo fue de 60 mm, la velocidad de prensado fue de 5 mm/min y el diámetro de la punta de la herramienta de prensado fue de 5 mm. La probeta de prueba era una probeta de prueba rectangular según JIS K 7171. La prueba se realizó cinco veces y se adoptó el valor promedio como la tensión puntual máxima [N/mm²] en la prueba de flexión de tres puntos. Los resultados del cálculo se indican en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Prueba de tracción [N/mm ²]	460	479	381
Prueba de flexión de tres puntos [N/mm ²]	342	430	273

- 30 La Tabla 1 indica que la resistencia mecánica se mejoró dispersando el complejo de nanocarbono en la composición de resina de poliéster insaturado. Además, se confirmó que no se dispersaron fragmentos en estado roto de las probetas en la prueba de tracción y en la prueba de flexión en tres puntos, en los ejemplos 1 y 2. Mientras tanto, la dispersión de fragmentos se confirmaba en el ejemplo comparativo 1.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto reforzado con fibra de carbono que comprende:
 - fibra de carbono; y
 - una composición de resina termoestable, donde
- 5 la composición de resina termoestable es un producto curado de una composición líquida que contiene poliéster insaturado, un agente de curado, un iniciador de polimerización y un complejo de nanocarbono/nanocelulosa que contiene nanocarbono modificado por un grupo funcional y nanocelulosa,
- el complejo de nanocarbono/nanocelulosa está dispersado en la composición de resina termoestable,
- 10 la composición de resina termoestable contiene de 0,05 a 15 % en peso del complejo de nanocarbono/nanocelulosa, y
- una tensión puntual máxima del material compuesto reforzado con fibra de carbono en una prueba de tracción según JIS K 7164 es 410 N/mm² o más, y una tensión puntual máxima del material compuesto reforzado con fibra de carbono en una prueba de flexión de tres puntos según JIS K 7171 es 310 N/mm² o más.
2. El material compuesto reforzado con fibra de carbono según la reivindicación 1, donde el nanocarbono es
- 15 grafeno.