

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 945 259**

51 Int. Cl.:

D01F 9/22 (2006.01)

D01F 9/12 (2006.01)

B29C 70/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2018** **PCT/JP2018/043220**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2019** **WO19107276**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2018** **E 18884204 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2023** **EP 3719184**

54 Título: **Paquete de fibra de carbono, preimpregnado y material compuesto reforzado con fibra**

30 Prioridad:

01.12.2017 JP 2017231749

02.11.2018 JP 2018207301

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.06.2023

73 Titular/es:

TEIJIN LIMITED (50.0%)

2-4, Nakanoshima 3-chome, Kita-ku

Osaka-shi, Osaka 530-0005, JP y

TEIJIN CARBON EUROPE GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

YOSHIDA, SHUHEI;

YOSHIKAWA, HIDEKAZU;

NAKAMURA, YOSUKE;

KAWAMOTO, HIRONORI;

SUZUKI, TAKAYA y

KANEKO, TORU

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 945 259 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

Paquete de fibra de carbono, preimpregnado y material compuesto reforzado con fibra

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a una fibra de carbono utilizada ventajosamente en un material compuesto para aeronaves y similares, y un preimpregnado y un material compuesto reforzado con fibra, cada uno usando el mismo.

10 Antecedentes de la técnica

[0002] Las fibras de carbono tienen una resistencia específica y un módulo específico excelentes y son ligeras y, por lo tanto, se utilizan como fibras de refuerzo para resinas termoestables y termoplásticas no solo en artículos deportivos convencionales y aplicaciones industriales generales, sino también en una amplia variedad de aplicaciones, tales como como una aplicación aeronáutica y aeroespacial y una aplicación de automóvil. En los últimos años, un material compuesto reforzado con fibra de carbono obtenido unificando una fibra de carbono como fibra de refuerzo con una matriz de resina tiene una ventaja adicional sobre otros materiales y, particularmente en las aplicaciones de automóviles y aviones y aeroespacial, existe una demanda creciente. para el material compuesto reforzado con fibra que tiene un rendimiento mejorado.

[0003] El material compuesto reforzado con fibra se forma, por ejemplo, a partir de un preimpregnado, que es un producto intermedio que tiene una fibra de refuerzo impregnada con una resina de matriz, mediante etapas de moldeo y procesamiento que incluyen calentamiento y prensado. Al formar un material compuesto de una fibra de carbono y una resina de matriz, para lograr un rendimiento excelente del material compuesto, es esencial mejorar las propiedades físicas mecánicas de la fibra de carbono per se, como la resistencia y el módulo, y se han realizado estudios sobre la mejora de las propiedades físicas mecánicas de la fibra de carbono.

[0004] Sin embargo, incluso cuando la fibra de carbono que tiene propiedades físicas mecánicas mejoradas se usa en un material compuesto reforzado con fibra, se produce una diferencia entre las propiedades físicas realmente medidas del material compuesto reforzado con fibra resultante y las propiedades físicas esperadas del diseño de el material compuesto, y existe el problema de que la fibra de carbono no puede exhibir una tasa de desarrollo satisfactoria de las propiedades físicas cuando se usa en el material compuesto.

[0005] Se han realizado varios estudios para mejorar la velocidad de desarrollo de las propiedades físicas de una fibra de carbono cuando se usa en un material compuesto. Por ejemplo, PTL 1 describe un método en el que se emplea un haz de fibra de carbono en forma aplanada para mejorar las propiedades de apertura de la fibra al formar para obtener un artículo formado homogéneo, aumentando la tasa de desarrollo de resistencia de la fibra de carbono. Además, PTL 2 propone un método en el que se reduce la irregularidad del tratamiento superficial para mejorar la adhesión entre una fibra de carbono y una resina de matriz para aumentar la tasa de desarrollo de resistencia de la fibra de carbono.

[0006] El PTL 3 tiene como objetivo proporcionar fibras de carbono con una alta resistencia a la tracción como una hebra impregnada de resina incluso si los filamentos individuales que constituyen las fibras de carbono son gruesos. Las fibras de carbono de la presente invención que consisten en una pluralidad de filamentos simples se caracterizan por satisfacer la siguiente relación: $\sigma \geq 11,1 - 0,75d$, donde σ es la resistencia a la tracción de dichas fibras de carbono como un hilo impregnado con resina (en GPa) y d es el diámetro medio de dichos filamentos individuales (en μm). Las fibras de carbono se pueden usar preferentemente como material para formar aparatos relacionados con la energía tales como tanques de GNC, volantes, molinos de viento y palas de turbinas, material para reforzar elementos estructurales de carreteras, pilares de puentes, etc., y también como material para formar o reforzar elementos arquitectónicos como madera y muros cortina.

[0007] PTL4 busca proporcionar fibras de carbono que tengan un módulo de Young de tracción YM (GPa) y un contenido de nitrógeno NC (%) que satisfagan las fórmulas que se encuentran en este documento y la orientación del cristal π 002 (%) y el tamaño del cristal Lc (Å), ambos calculados a partir de La difracción de rayos X satisface las fórmulas que se encuentran en este documento, una relación de área superficial de 1,01-1,25 y un índice de dispersión de 20-40, y se obtiene haciendo un precursor acrílico que tiene partículas finas que comprenden un compuesto de base orgánica o un compuesto de base de silicio en el la superficie de la fibra debe ser resistente al fuego con una relación de estirado de 0,85-1,0 para tener una solubilidad de 0,05-5 % en ácido fórmico y carbonización previa en una atmósfera inerte a 300-800 grados C y una relación de estirado de 1,0-1,5, y carbonización adicional en un atmósfera inerte a 800-1.600 grados C.

[0008] Sin embargo, la tasa de desarrollo de resistencia de la fibra de carbono obtenida usando estos métodos no fue satisfactoria.

Lista de citas

65 Literatura de patentes

[0009]

PTL 1: JP-A-2002-294568

PTL 2: JP-A-2015-209605

PTL 3: EP 0843033 A1

PTL 4: JP-H-11-217734

Resumen de la invención

Problema técnico

[0010] Un objeto de la presente invención es proporcionar una fibra de carbono que muestra una excelente tasa de desarrollo de resistencia cuando se usa en un material compuesto, y que produce un material compuesto que tiene excelentes propiedades mecánicas.

Solución al problema

[0011] La invención proporciona una fibra de carbono según la reivindicación 1, un método según la reivindicación 3, un material preimpregnado según la reivindicación 5 y un material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 6.

[0012] La presente invención que logra el objeto anterior es una fibra de carbono que satisface simultáneamente las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$Lc/d \leq 3 \dots (1)$$

$$TS \times d \times Lc > 6.0 \times 10^5 \dots (2)$$

donde: Lc es un tamaño de cristalito de rayos X (Å), φ

d es un diámetro de filamento (μm), y TS es una resistencia a la tracción del hilo (MPa). El tamaño de los cristalitos de rayos X de la fibra de carbono es de 19 a 21 Å, y la resistencia a la tracción del hilo de la fibra de carbono es de 4700 MPa o más. En la invención, se prefiere que la fibra de carbono satisfaga además la siguiente fórmula (3):

$$TS \times d \times TM > 9.5 \times 10^6 \dots (3)$$

en la que:

TS es la resistencia a la tracción del hilo (MPa),
d es el diámetro del filamento (μm) y
TM es el módulo de tracción del hilo (GPa).

[0013] La invención abarca un preimpregnado que se obtiene impregnando la fibra de carbono mencionada anteriormente con una matriz de resina y un material compuesto reforzado con fibra. Efectos ventajosos de la invención

[0014] Cuando la fibra de carbono de la invención se usa en un material compuesto, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra que tiene una excelente tasa de desarrollo de resistencia de la fibra de carbono y excelentes propiedades mecánicas. Descripción de las formas de realización

[0015] La fibra de carbono de la invención es una fibra de carbono que satisface simultáneamente las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$Lc/d \leq 3 \dots (1)$$

$$TS \times d \times Lc > 6.0 \times 10^5 \dots (2)$$

donde:

Lc es un tamaño de cristalito de rayos X (Å),
d es un diámetro de filamento (μm), y
TS es la resistencia a la tracción del hilo (MPa).

[0016] El tamaño de los cristalitos de rayos X de la fibra de carbono es de 19 a 21 Å, y la resistencia a la tracción del hilo

de la fibra de carbono es de 4700 MPa o más.

[0017] La fibra de carbono satisface tanto las fórmulas (1) como (2), y por lo tanto un material compuesto reforzado con fibra que tiene una excelente tasa de desarrollo de resistencia de la fibra de carbono. En la invención, se prefiere que L_c/d sea inferior a 3.

[0018] En la invención, se prefiere que la fibra de carbono satisfaga además la siguiente fórmula (3):

$$TS \times d \times TM > 9.5 \times 10^6 \dots (3)$$

en la que:

TS es la resistencia a la tracción del hilo (MPa),
d es el diámetro del filamento (μm), y
TM es un hilo módulo de tracción (GPa).

[0019] Cuando la fibra de carbono satisface además la fórmula (3), se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra que tiene una tasa de desarrollo de resistencia de la fibra de carbono más excelente.

[0020] En la invención, el diámetro del filamento de la fibra de carbono es preferentemente de 4,5 a 10 μm , más preferentemente de 6 a 9 μm , aún más preferentemente de 6,5 a 8 μm . Con respecto al diámetro del filamento de la fibra de carbono, se puede obtener un valor deseado controlando el diámetro de fibra de una fibra precursora. Desde el punto de vista del rendimiento del material compuesto obtenido, la resistencia a la tracción del hilo de la fibra de carbono es de 4.700 MPa o más, más preferiblemente de 4.800 a 10.000 MPa, especialmente preferiblemente de 5.000 MPa o más. El módulo de tracción del hilo de la fibra de carbono es preferiblemente de 200 GPa o más, más preferiblemente de 230 a 450 GPa. Además, el tamaño de los cristallitos de rayos X de la fibra de carbono es de 19 a 21 Å. El grado de orientación del cristal de rayos X de la fibra de carbono es preferiblemente del 75% o más, más preferiblemente del 80 al 90%, especialmente preferiblemente más del 81%. El peso específico de la fibra de carbono es preferiblemente de 1,7 g/cm³ o más, más preferiblemente de 1,72 a 1,78 g/cm³.

[0021] La fibra de carbono de la invención mencionada anteriormente muestra una excelente tasa de desarrollo de resistencia cuando se usa en un material compuesto y, por lo tanto, al usar la fibra de carbono de la invención como fibra de refuerzo para material compuesto reforzado con fibra, un material compuesto reforzado con fibra. Se puede obtener un material compuesto con excelentes propiedades mecánicas.

[0022] Otra forma de realización de la invención es un preimpregnado que se obtiene impregnando la fibra de carbono de la invención con una resina matriz, en el que se utiliza una resina epoxi como resina matriz. Todavía otra forma de realización de la invención es un material compuesto reforzado con fibra que comprende la fibra de carbono de la invención y una resina de matriz, en el que se usa una resina epoxi como resina de matriz.

[0023] Una forma de realización adicional de la invención es un método para producir la fibra de carbono de la invención mencionada anteriormente. Específicamente, el método para producir una fibra de carbono de la invención es un método para producir una fibra de carbono, en donde el método comprende los pasos de: impartir una resistencia a la llama a un haz de fibras precursoras de acrilonitrilo para obtener una fibra oxidada (paso de oxidación); y someter la fibra oxidada a un tratamiento de carbonización en una atmósfera inerte en un primer horno de carbonización, y luego someter adicionalmente la fibra resultante a un tratamiento de carbonización en una atmósfera inerte en un segundo horno de carbonización mientras se aplica una tensión de 160 a 250 mg/dtex a la fibra (paso de carbonización), donde, en el paso de carbonización, el gradiente de temperatura es de 300 a 600°C/min y la cantidad integral de calor que se le da a la fibra oxidada es de 80 a 105 J·h/g.

[0024] El haz de fibras precursoras de acrilonitrilo usado en la invención es preferiblemente un haz de fibras precursoras que tiene un diámetro de filamento de 10 a 14 μm . Cuando el diámetro del filamento del haz de fibras precursor está en este rango, el diámetro del filamento de la fibra de carbono resultante puede estar en el rango de 4,5 a 10 μm , facilitando la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (1) y la fórmula (2). Cuando el diámetro de la fibra de la fibra precursora es demasiado pequeño, es probable que el diámetro del filamento de la fibra de carbono resultante se reduzca para dificultar la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (1), de modo que la resistencia a la tracción de 0° se reduce la tasa de desarrollo (tasa de desarrollo OTS) de un material compuesto. Cuando el diámetro de la fibra precursora es demasiado grande, es probable que disminuya la resistencia a la tracción de la fibra de carbono resultante o aumenten las roturas de fibra en la etapa de carbonización, lo que dificulta la producción de una fibra de carbono.

[0025] La finura (finura total) del haz de fibras precursoras de acrilonitrilo es preferentemente de 1000 a 10000 tex, más preferentemente de 1500 a 5000 tex. El número de filamentos en el haz de fibras del precursor de acrilonitrilo es preferentemente de 1.000 a 100.000, más preferentemente de 5.000 a 50.000, especialmente preferentemente de 10.000 a 40.000.

[0026] En la etapa de oxidación, el tratamiento de oxidación se lleva a cabo hasta que la densidad de fibra de la fibra

oxidada obtenida sea de 1,34 a 1,38 g/cm³. Cuando la densidad de fibra de la fibra oxidada está en este intervalo, se puede producir una fibra de carbono que tiene una resistencia a la tracción excelente, es decir, un valor de TS grande. Cuando la densidad de fibra de la fibra oxidada es demasiado baja, es probable que aumenten las roturas de fibra en la etapa de carbonización, lo que dificulta la producción de una fibra de carbono. Por otro lado, cuando la densidad de fibra de la fibra oxidada es demasiado alta, es probable que disminuya la resistencia a la tracción de la fibra de carbono resultante.

[0027] En la invención, con respecto a la temperatura del primer horno de carbonización, no existe una limitación particular siempre que la temperatura del primer horno de carbonización se establezca de modo que el gradiente de temperatura y la cantidad integral de calor a lo largo de la etapa de carbonización se convierten en los respectivos valores predeterminados, pero la temperatura más alta del primer horno de carbonización está preferiblemente en el rango de 550 a 700°C, más preferiblemente 620°C o superior. La temperatura más baja (temperatura de entrada) del primer horno de carbonización está preferiblemente en el rango de 300 a 500°C, más preferiblemente en el rango de 300 a 450°C. El tiempo de residencia en el primer horno de carbonización no está particularmente limitado, pero preferiblemente es de un minuto o más, más preferiblemente de 2 a 20 minutos.

[0028] En la invención, en el segundo horno de carbonización, el tratamiento de carbonización se realiza aplicando una tensión de 160 a 250 mg/dtex a la fibra. La tensión en el segundo horno de carbonización está más preferiblemente en el rango de 180 a 250 mg/dtex. Cuando la tensión en el segundo horno de carbonización está en el rango anterior, la estructura de la fibra de carbono resultante se controla para hacer que el grado de orientación del cristal de la fibra de carbono esté en un rango apropiado, de modo que una fibra de carbono que tenga una excelente resistencia a la tracción pueda producirse. Cuando la tensión en el segundo horno de carbonización es demasiado baja, es probable que se reduzca el grado de orientación del cristal, de manera que se reduzca la resistencia a la tracción de la fibra de carbono, lo que dificulta la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (2). Por otro lado, cuando la tensión en el segundo horno de carbonización es demasiado alta, es probable que aumenten las roturas de fibra en el segundo paso de carbonización, lo que dificulta la producción de fibra de carbono.

[0029] En la invención, con respecto a la temperatura del segundo horno de carbonización, no existe una limitación particular siempre que la temperatura del segundo horno de carbonización se establezca de modo que el gradiente de temperatura y la cantidad integral de calor a lo largo del paso de carbonización sean los respectivos valores predeterminados, pero la temperatura más baja (temperatura de entrada) del segundo horno de carbonización está preferiblemente en el rango de 550 a 700°C, más preferiblemente en el rango de 600 a 650°C. Cuando la temperatura más baja del segundo horno de carbonización está en el rango anterior, la estructura cristalina de la fibra de carbono puede estar fácilmente en un rango apropiado y se puede producir fácilmente una fibra de carbono que tiene una excelente resistencia a la tracción. Cuando la temperatura más baja es demasiado alta, es probable que aumente el tamaño de los cristallitos de la fibra de carbono resultante, lo que dificulta la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (1). La temperatura más baja del segundo horno de carbonización es preferiblemente una temperatura que es la temperatura más alta del primer horno de carbonización o superior. Además, la temperatura más alta del segundo horno de carbonización está preferiblemente en el rango de 1400 a 1750°C, más preferiblemente en el rango de 1500 a 1700°C. Cuando la temperatura más alta del segundo horno de carbonización está en el rango anterior, la estructura cristalina de la fibra de carbono puede estar fácilmente en un rango apropiado y se puede producir fácilmente una fibra de carbono que tenga un excelente equilibrio entre la resistencia a la tracción y el módulo de tracción. Cuando la temperatura más alta del segundo horno de carbonización es demasiado alta, es probable que se desarrolle la estructura cristalina de la fibra de carbono, de modo que aumente el tamaño de los cristallitos, lo que dificulta la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (1). Por otro lado, cuando la temperatura más alta es demasiado baja, es probable que los cristales de la fibra de carbono no se desarrollen satisfactoriamente, dificultando la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (2). El tiempo de residencia en el segundo horno de carbonización no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 2 minutos o más, más preferentemente de 2,5 a 10 minutos.

[0030] En la invención, el gradiente de temperatura a lo largo del paso de carbonización que incluye tanto el tratamiento de carbonización realizado en el primer horno de carbonización como el tratamiento de carbonización realizado en el segundo horno de carbonización es de 300 a 600 °C/min, preferiblemente de 300 a 450 °C/min. El gradiente de temperatura a lo largo de la etapa de carbonización está en el rango anterior y, por lo tanto, la estructura cristalina de la fibra de carbono resultante se puede controlar adecuadamente, lo que hace posible obtener una fibra de carbono que tiene un excelente equilibrio entre la resistencia a la tracción y el tamaño del cristallito. Cuando el gradiente de temperatura a lo largo del paso de carbonización es demasiado pequeño, es poco probable que se desarrollen cristales de grafito de la fibra de carbono, por lo que el tamaño de los cristallitos se reduce, lo que dificulta la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (2). Por otro lado, cuando el gradiente de temperatura a lo largo del paso de carbonización es demasiado grande, es probable que aumenten las roturas de fibra en el paso de carbonización, lo que dificulta la producción de una fibra de carbono, o la resistencia a la tracción de la fibra de carbono resultante es probable. ser rebajado, dificultando la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (2).

[0031] En la invención, el gradiente de temperatura a lo largo del paso de carbonización indica un gradiente de temperatura promedio a temperaturas desde la temperatura más baja (temperatura de entrada) del primer horno de carbonización hasta la temperatura más alta del segundo horno de carbonización, y se determina dividiendo un diferencia de temperatura entre la temperatura más alta del segundo horno de carbonización y la temperatura más baja del primer

horno de carbonización por un tiempo de residencia sustancial en el horno de carbonización hasta que se alcanza la temperatura más alta del segundo horno de carbonización. El tiempo de residencia sustancial en el horno de carbonización es un período de tiempo durante el cual la fibra tratada (fibra oxidada) se calienta en el horno de carbonización y no incluye un tiempo durante el cual la fibra tratada está fuera del horno de carbonización, como un tiempo para transferir la fibra desde el primer horno de carbonización al segundo horno de carbonización.

[0032] Además, en la invención, la cantidad integral de calor que se le da a la fibra oxidada a lo largo del paso de carbonización que incluye tanto el tratamiento de carbonización realizado en el primer horno de carbonización como el tratamiento de carbonización realizado en el segundo horno de carbonización es de 80 a 105 J·h/g. La cantidad integral de calor a lo largo de la etapa de carbonización es preferiblemente de 90 a 105 J·h/g, más preferiblemente de 100 a 105 J·h/g. La cantidad integral de calor a lo largo del paso de carbonización está en el rango anterior y, por lo tanto, la estructura cristalina de la fibra de carbono resultante puede ser apropiadamente controlada, lo que hace posible obtener una fibra de carbono que tiene un excelente equilibrio entre el tamaño de los cristales, la resistencia a la tracción y el módulo de tracción. Cuando la cantidad integral de calor a lo largo del paso de carbonización es demasiado pequeña, es poco probable que se desarrollen cristales de grafito de la fibra de carbono, por lo que el tamaño de los cristallitos se reduce, lo que dificulta la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (1) y la fórmula (2). Por otro lado, cuando la cantidad integral de calor a lo largo del paso de carbonización es demasiado grande, es probable que el tamaño de los cristallitos de la fibra de carbono resultante sea demasiado grande, lo que dificulta la obtención de una fibra de carbono que satisfaga la fórmula (1).

[0033] La cantidad integral de calor que se le da a la fibra oxidada se puede determinar con mayor precisión midiendo realmente la temperatura de la fibra oxidada que se somete al tratamiento térmico (fibra tratada), pero la medición de la temperatura de la fibra tratada en movimiento es técnicamente difícil. Por esta razón, en la invención, se supone que la temperatura de la fibra tratada en el horno de carbonización es la misma que la temperatura del horno de carbonización, y la cantidad de calor y la cantidad integral de calor que se le da a la fibra tratada son valores determinados a partir de la fórmulas a continuación utilizando una temperatura del horno de carbonización T [K], un tiempo de residencia t [h] en el horno de carbonización y una capacidad calorífica específica C_p [J/g·K] de la fibra oxidada. La capacidad calorífica específica de la fibra oxidada se puede medir, por ejemplo, de acuerdo con JIS K7123 usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

- Cantidad de calor [J/g] dado al precursor de fibra por el gas calentado = $T \times C_p$
- Cantidad integral de calor [J·h/g] dado al precursor de fibra = $T \times t \times C_p$

T : Temperatura [K] del gas calentado
 t : Tiempo de residencia [h] en el horno
 C_p : Capacidad calorífica específica [J/g·K] de la fibra oxidada

[0034] Usando el método mencionado anteriormente para producir una fibra de carbono de la invención, se puede producir la fibra de carbono de la invención que tiene una tasa de desarrollo de resistencia excelente cuando se usa en un material compuesto. La fibra de carbono obtenida por el método para producir una fibra de carbono de la invención exhibe una excelente tasa de desarrollo de resistencia cuando se usa en un material compuesto. Por lo tanto, usando la fibra de carbono de la invención como fibra de refuerzo para material compuesto reforzado con fibra, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra que tiene excelentes propiedades mecánicas.

[0035] Más específicamente, la fibra de carbono de la invención se puede producir, por ejemplo, mediante el método que se describe a continuación.

<Fibra precursora>

[0036] La fibra precursora utilizada en el método para producir una fibra de carbono es preferiblemente una fibra precursora acrílica producida al hilar una solución de hilatura obtenida por homopolimerización o copolimerización de un monómero o monómeros que contienen 90% en masa o más, preferiblemente 95 % en masa o más de acrilonitrilo y 10 % en masa o menos de otros monómeros. Los ejemplos de otros monómeros incluyen ácido itacónico y (met)acrilatos. La fibra de materia prima obtenida después del hilado se somete a un tratamiento de lavado con agua, secado, estiramiento y engrase para obtener una fibra precursora. En este caso, se prefiere que la fibra se someta a estiramiento con vapor para que la relación de estiramiento total sea de 5 a 15 veces.

[0037] La fibra precursora usada en la invención es preferiblemente una fibra precursora que tiene un diámetro de filamento de 14 mm o menos, más preferiblemente 13 mm o menos. El límite inferior del diámetro del filamento no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 8 mm o más, más preferiblemente de 10 mm o más, especialmente preferiblemente de 11 mm o más. El número de filamentos en el haz de fibras precursor es preferentemente de 1.000 a 100.000, más preferentemente de 5.000 a 50.000. La finura del haz de fibras precursor es preferentemente de 1.000 a 10.000 tex.

<Tratamiento que imparte resistencia a la llama>

5 **[0038]** La fibra precursora obtenida se somete preferiblemente a un tratamiento de precalentamiento (tratamiento de oxidación preliminar) a 200 a 260°C ya una relación de estiramiento de 0,80 a 1,20 antes de someterse al tratamiento de oxidación. La fibra precursora que se ha sometido a un tratamiento de oxidación preliminar se somete posteriormente a un tratamiento de oxidación en aire caliente a una temperatura de 200 a 260°C. El tratamiento de oxidación generalmente se realiza con una relación de estiramiento que oscila entre 0,85 y 1,15, pero, para obtener una fibra de carbono que tenga alta resistencia y módulo alto, la relación de estiramiento es más preferiblemente de 0,90 o más. El tratamiento de oxidación se lleva a cabo preferentemente hasta que la fibra precursora se ha convertido en una fibra oxidada que tiene una densidad de fibra de 1,34 a 1,38 g/ cm³.

10 <Primer tratamiento de carbonización>

15 **[0039]** La fibra oxidada antes mencionada se puede carbonizar empleando un método convencionalmente conocido. Por ejemplo, la primera carbonización que es la primera etapa se realiza preferentemente en la que la temperatura se aumenta gradualmente en una atmósfera de nitrógeno de 300 a 800°C en un primer horno de carbonización mientras se controla la tensión de la fibra oxidada.

20 **[0040]** En la invención, la temperatura más alta del primer horno de carbonización es preferentemente de 550 a 700°C, más preferentemente de 620°C o superior. Además, la temperatura más baja (temperatura de entrada) del primer horno de carbonización está preferiblemente en el rango de 300 a 500°C, más preferiblemente en el rango de 300 a 450°C. El tiempo de residencia en el primer horno de carbonización no está particularmente limitado, pero preferiblemente es de un minuto o más, más preferiblemente de 2 a 20 minutos.

<Segundo tratamiento de carbonización>

25 **[0041]** Para avanzar aún más en la carbonización y la grafitización (obteniendo carbono altamente cristalizado), se realiza preferiblemente una calcinación en la que la temperatura se aumenta gradualmente en una atmósfera de gas inerte de nitrógeno o similar a 500 a 1.800 °C en un segundo horno de carbonización mientras se controla la tensión.

30 **[0042]** En cada horno de carbonización, la temperatura se cambia gradualmente desde la temperatura cercana a la entrada del horno porque es fácil suprimir la formación de un defecto superficial o un defecto interno en la fibra. El primer tratamiento de carbonización al segundo tratamiento de carbonización se puede realizar controlando la tensión y, si es necesario, usando una pluralidad de hornos para que se logren las propiedades físicas predeterminadas.

35 **[0043]** En la invención, la temperatura de entrada del segundo horno de carbonización es preferiblemente de 550 a 700°C, más preferiblemente de 600 a 650°C. Además, la temperatura más alta del segundo horno de carbonización es preferentemente de 1400 a 1750°C, más preferentemente de 1500 a 1700°C. El tiempo de residencia en el segundo horno de carbonización es preferiblemente de 2,5 minutos o más, más preferiblemente de 2,5 a 10 minutos.

40 **[0044]** En la invención, en el segundo horno de carbonización, el tratamiento de carbonización se realiza aplicando una tensión de 160 a 250 mg/dtex a la fibra. La tensión en el segundo horno de carbonización está más preferiblemente en el rango de 180 a 250 mg/dtex.

45 **[0045]** En la invención, el gradiente de temperatura a lo largo del paso de carbonización que incluye tanto el tratamiento de carbonización realizado en el primer horno de carbonización como el tratamiento de carbonización realizado en el segundo horno de carbonización es de 300 a 600 °C/min, preferiblemente de 300 a 450 °C. /min. Además, la cantidad integral de calor que se le da a la fibra oxidada a lo largo del paso de carbonización, incluido tanto el tratamiento de carbonización realizado en el primer horno de carbonización como el tratamiento de carbonización realizado en el segundo horno de carbonización, es de 80 a 105 J·h/g, preferiblemente de 90 a 105 J·h/g, más preferiblemente de 100 a 105 J·h/g.

50 <Tratamiento de oxidación superficial>

55 **[0046]** El haz de fibras de carbono se somete a un tratamiento de oxidación superficial en una solución electrolítica preferiblemente a una cantidad eléctrica de tratamiento de 10 a 250 C/g, más preferiblemente de 20 a 200 C/g. Cuando la cantidad eléctrica del tratamiento es mayor, la relación de concentración de oxígeno en la superficie O/C de la fibra de carbono es mayor y, por lo tanto, la adhesión entre la fibra de carbono y la resina matriz tiende a mejorar, pero cuando la cantidad eléctrica del tratamiento es demasiado grande, es probable que se produzca un defecto en la superficie de la fibra de carbono. Como solución electrolítica, se puede utilizar una solución acuosa de un ácido inorgánico, como ácido nítrico o ácido sulfúrico, o una sal de ácido inorgánico, como sulfato de amonio, pero, desde el punto de vista de la seguridad y las propiedades de manipulación, una solución acuosa se prefiere más la solución de sulfato de amonio. La temperatura de la solución electrolítica es preferentemente de 20 a 50°C. La concentración de la solución electrolítica es preferentemente de 0,5 a 2,0 N, más preferentemente de 0,7 a 1,5 N.

<Tratamiento de encolado>

65 **[0047]** El haz de fibras de carbono tratado superficialmente se pasa a través de un líquido de encolado para aplicar un agente de encolado al haz de fibras de carbono. La concentración del agente de encolado en el líquido de encolado es

preferiblemente del 10 al 25% en masa, y la cantidad del agente de encolado aplicado es preferiblemente del 0,4 al 1,7% en masa. Con respecto al agente de encolado aplicado al haz de fibra de carbono, no existe una limitación particular, y los ejemplos de agentes de encolado incluyen una resina epoxi, una resina de uretano, una resina de poliéster, una resina de éster de vinilo, una resina de poliamida, una resina de poliéter, una resina acrílica, una resina de poliolefina, una resina de poliimida y productos de modificación de las mismas. Un agente de encolado adecuado puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con la resina de matriz utilizada para un material compuesto. Se pueden usar dos o más agentes de encolado en combinación. En el tratamiento de aplicación de encolantes, generalmente, se utiliza un método de emulsión en el que el haz de fibras de carbono se sumerge en una emulsión acuosa obtenida utilizando un agente emulsionante y similares. Además, para mejorar las propiedades de manejo de la fibra de carbono, la resistencia a la fricción, la resistencia al esponjamiento o las propiedades de impregnación, se puede añadir al agente de encolado un componente auxiliar, tal como un dispersante o un tensioactivo.

<Tratamiento de secado>

[0048] El haz de fibra de carbono que ha sido sometido a un tratamiento de encolado se somete a un tratamiento de secado para evaporar agua o similar, que es el medio dispersante utilizado en el tratamiento de encolado, obteniendo un haz de fibra de carbono para producir un material compuesto. En el secado se utiliza preferentemente un secador de aire. Con respecto a la temperatura de secado, no existe una limitación particular, pero, en el caso de una emulsión acuosa de uso general, la temperatura de secado generalmente se establece entre 100 y 180°C. Además, en la invención, después de la etapa de secado, el haz de fibras de carbono puede someterse a una etapa de tratamiento térmico a 200°C o más.

[0049] Así, se puede obtener la fibra de carbono de la invención. La fibra de carbono obtenida mediante el método mencionado anteriormente para producir una fibra de carbono de la invención exhibe una excelente tasa de desarrollo de resistencia cuando se usa en un material compuesto. Por lo tanto, utilizando la fibra de carbono como fibra de refuerzo para material compuesto reforzado con fibra, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra que tiene excelentes propiedades mecánicas.

[0050] Un preimpregnado que es otra forma de realización de la invención se obtiene impregnando la fibra de carbono de la invención mencionada anteriormente con una resina de matriz. Además, se obtiene un material compuesto reforzado con fibra que es todavía otra forma de realización de la invención usando la fibra de carbono de la invención mencionada anteriormente y una matriz de resina en combinación, por ejemplo, por un medio o método conocido, tal como moldeo en autoclave, moldeo a presión, moldeo por transferencia de resina, moldeo por bobinado de filamentos o moldeo por inyección.

[0051] Cuando se usa en el material compuesto preimpregnado o reforzado con fibras, las fibras de carbono se pueden usar en forma de un haz de fibras, y se pueden usar en forma de un material de fibra de refuerzo en forma de lámina formado mediante el procesamiento de una pluralidad de los haces de fibra en forma de hoja. Los ejemplos de materiales en forma de lámina incluyen uno que se obtiene orientando unidireccionalmente la fibra en forma de lámina, uno que se obtiene transformando el material de fibra en tela, tal como tela tejida o de punto o tela no tejida, y tela tejida multiaxial. La fibra se puede utilizar en forma de fibra continua o de fibra discontinua. Además, se puede usar un sustrato laminado obtenido al laminar una pluralidad de hojas de fibra de carbono orientadas en forma de hoja para que la orientación de la fibra sea en la misma dirección o para que el ángulo de orientación cambie para hacer que la orientación de la fibra esté en la misma dirección. direcciones diferentes. Cuando se usa un sustrato laminado, las láminas laminadas se pueden unir entre sí usando una resina aglutinante, un hilo cosido o similar. Además, entre las láminas laminadas pueden disponerse partículas de resina o un material intercalado, como una tela no tejida.

[0052] Cuando la fibra de carbono de la invención se utiliza como material de fibra de refuerzo en forma de hoja, el peso superficial de fibra del material de fibra de refuerzo es preferiblemente de 25 a 10.000 g/m².

[0053] Como resina de matriz, se usa una resina termoendurecible o una resina termoplástica. Los ejemplos específicos de resinas de matriz termoendurecibles incluyen una resina epoxi, una resina de poliéster insaturado, una resina fenólica, una resina de éster de vinilo, una resina de cianato, una resina de acrilato de uretano, una resina de fenoxi, una resina alquídica, una resina de uretano, una resina prerreaccionada. resina de una resina de maleimida y una resina de cianato, una resina de bismaleimida, una resina de poliimida y una resina de poliisoimida que tiene un extremo de acetileno, y una resina de poliimida que tiene un extremo de ácido náutico. Estos se pueden usar individualmente o en combinación. De éstos, se prefieren especialmente una resina epoxi y una resina de éster vinílico que tienen una excelente resistencia al calor, módulo y resistencia química. La resina termoendurecible anterior puede contener un agente de curado y un acelerador de curado, y además un agente colorante o varios aditivos generalmente usados y similares.

[0054] Los ejemplos de resinas termoplásticas incluyen polipropileno, polisulfona, poliéter sulfona, poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliamida, poliéster aromático, policarbonato aromático, poliéter imida, óxido de poliarileno, poliimida termoplástica, poliamida-imida, poliacetal, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, poliarilato, poliacrilonitrilo, polibencimidazol y poliestireno. Estas resinas se pueden usar individualmente o en combinación.

[0055] El contenido de fibra de carbono en el material compuesto preimpregnado o reforzado con fibra está preferiblemente en el rango de 10 a 90% en volumen, más preferiblemente en el rango de 15 a 60% en volumen.

- 5 **[0056]** Cuando la fibra de carbono de la invención se unifica con una resina para formar un material intermedio que tiene un sustrato de fibra impregnado con la resina, como un material preimpregnado o un material compuesto reforzado con fibra, como se mencionó anteriormente, no hay ninguna limitación particular, con respecto a la forma del sustrato de fibra, el tipo de resina utilizada, el método de moldeo y similares. Sin embargo, en el caso de usar la fibra de carbono de la invención, incluso cuando una forma del sustrato de fibra obtenida orientando unidireccionalmente la fibra, es relativamente improbable que dicho sustrato de fibra esté impregnado con una resina, o una resina que tiene una alta viscosidad se utiliza, o incluso cuando se utiliza un método de moldeo en el que el moldeo se realiza a una presión relativamente baja, como el moldeo a presión, el moldeo por transferencia de resina o el moldeo por bobinado de filamento, el sustrato de fibra se impregna fácilmente con una resina y, por lo tanto, se puede obtener un material compuesto que tiene una tasa de desarrollo de alta resistencia y excelentes propiedades mecánicas. En consecuencia, la fibra de carbono de la invención muestra efectos especialmente excelentes cuando la fibra de carbono se unifica con una resina en las condiciones anteriores para formar un material intermedio que tiene un sustrato de fibra impregnado con la resina, como un material preimpregnado o un material compuesto reforzado con fibra.
- 10 **[0057]** Cuando la fibra de carbono de la invención se usa en el material compuesto preimpregnado o reforzado con fibra, la fibra de carbono se usa preferiblemente en forma de fibra orientada, es decir, un haz de fibra, un sustrato en forma de lámina obtenido orientando unidireccionalmente la fibra, tela tejida o tricotada, tela tejida multiaxial, un sustrato laminado formado por laminación de una pluralidad de láminas de fibra de carbono obtenidas orientando la fibra en forma de lámina, o similar debido a los excelentes efectos del carbono es probable que se obtenga la fibra de la invención. En particular, la fibra de carbono se usa preferentemente en forma de sustrato en forma de hoja obtenido orientando unidireccionalmente la fibra, o un sustrato laminado formado por laminación de una pluralidad de hojas de fibra de carbono obtenidas orientando la fibra en forma de hoja.
- 20 **[0058]** La resina de matriz usada en combinación con la fibra de carbono de la invención tiene preferiblemente una viscosidad de resina a la temperatura de impregnación de 0,1 a 50 Pa·seg, más preferiblemente de 1 a 30 Pa·seg. La fibra de carbono de la invención presenta efectos especialmente excelentes cuando la viscosidad de la resina es superior a 10 Pa·seg a la temperatura de impregnación.
- 25 **[0059]** Cuando la fibra de carbono de la invención se unifica con una resina para producir un material compuesto reforzado con fibra, el material compuesto reforzado con fibra se puede producir a través del preimpregnado de la invención que se obtiene impregnando un sustrato de fibra formado a partir de la fibra de carbono de la invención con una resina, o puede producirse impregnando directamente la fibra de carbono de la invención con una resina en la etapa de moldeo sin formar el preimpregnado.
- 30 **[0060]** El preimpregnado de la invención obtenido mediante la impregnación de un sustrato fibroso formado a partir de la fibra de carbono de la invención con una resina se describe a continuación con más detalle.
- 35 **[0061]** El preimpregnado de la invención comprende un sustrato de fibra formado a partir de la fibra de carbono de la invención y una composición de resina matriz con la que se impregna la fibra de carbono.
- 40 **[0062]** El preimpregnado de la invención es un preimpregnado que tiene parte o la totalidad de un sustrato de fibra impregnado con una composición de resina de matriz. El contenido de la composición de resina matriz en el preimpregnado es preferiblemente del 15 al 60% en masa, basado en la masa del preimpregnado. Cuando el contenido de resina del preimpregnado es demasiado pequeño, es probable que se produzcan huecos y similares en el material compuesto reforzado con fibra obtenido, de manera que las propiedades físicas mecánicas se vuelven pobres. Cuando el contenido de resina del preimpregnado es demasiado grande, es probable que el efecto de refuerzo de la fibra de refuerzo sea insatisfactorio, de manera que las propiedades físicas mecánicas en relación con la masa se empobrecen sustancialmente. El contenido de resina del preimpregnado es preferentemente del 20 al 55% en masa, más preferentemente del 25 al 50% en masa.
- 45 **[0063]** Con respecto al sustrato de fibra usado en el preimpregnado de la invención, la fibra de carbono se usa preferiblemente en forma de un haz de fibras continuas o una lámina de fibra de carbono obtenida transformando la fibra en forma de lámina. Los ejemplos de láminas de fibra de carbono incluyen una lámina obtenida mediante la orientación unidireccional de varias fibras de carbono, tela tejida bidireccional, como tela de ligamento tafetán o tela cruzada, tela tejida multiaxial, tela no tejida, estera, tejido, trenzado y papel hecho de fibra de carbono. fibra. De estos, la fibra de carbono se usa preferiblemente en forma de un haz de fibra continua, o una lámina orientada unidireccionalmente, tela tejida bidireccional o sustrato de tela tejida multiaxial, cada uno obtenido formando la fibra de carbono como una fibra continua en forma de lámina., porque se puede obtener un material compuesto reforzado con fibras que tiene propiedades físicas mecánicas más excelentes. El grosor del sustrato de fibra es preferentemente de 0,01 a 3 mm, más preferentemente de 0,1 a 1,5 mm.
- 50 **[0064]** Como resina de matriz, se puede utilizar la resina termoendurecible o la resina termoplástica mencionadas anteriormente. Desde el punto de vista de la resistencia al calor, se utiliza preferentemente la resina termoendurecible. Especialmente, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, se utiliza preferentemente una resina epoxídica, una resina de éster vinílico o una resina de bismaleimida, y se utiliza especialmente preferentemente una resina epoxídica. La resina termoendurecible anterior puede contener un agente de curado y un acelerador de curado, y además un agente
- 55
- 60

colorante o varios aditivos generalmente usados y similares.

[0065] Cuando se utiliza una resina epoxídica como resina matriz, se puede utilizar una resina epoxídica convencionalmente conocida. Especialmente, se prefiere una resina epoxídica que tenga un grupo aromático, y se prefiere una resina epoxídica que tenga una estructura de glicidilamina o una estructura de glicidiléter. Además, se puede usar preferiblemente una resina epoxi alicíclica.

[0066] Los ejemplos de resinas epoxi que tienen una estructura de glicidilamina incluyen resinas epoxi tetrafuncionales, como varios isómeros de tetraglicidildiaminodifenilmetano o tetraglicidildiaminodifenil éter, y resinas epoxi trifuncionales, como varios isómeros de N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, N,N,O-triglicidil-m-aminofenol, N,N,O-triglicidil-3-metil-4-aminofenol o triglicidilaminocresol.

[0067] Los ejemplos de resinas epoxi que tienen una estructura de éter glicidílico incluyen una resina epoxi de bisfenol A, una resina epoxi de bisfenol F, una resina epoxi de bisfenol S, una resina epoxi de novolaca fenólica y una resina epoxi de novolaca de cresol.

[0068] Estas resinas epoxídicas, si es necesario, pueden tener un sustituyente no reactivo en la estructura cíclica aromática o similar. Los ejemplos de sustituyentes no reactivos incluyen grupos alquilo, como metilo, etilo e isopropilo, grupos aromáticos, como fenilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo y grupos halógeno, como cloro y bromo.

[0069] De estas resinas epoxi, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas del material compuesto obtenido, se utiliza preferentemente una resina epoxi trifuncional o multifuncional en una cantidad del 50 % en peso o más, en base al peso total de las resinas epoxi utilizadas. Como resina epoxi multifuncional, se usan más preferiblemente resinas epoxi tetrafuncionales, y resinas epoxi tetrafuncionales que tienen una estructura de glicidilamina, tales como varios isómeros de tetraglicidildiaminodifenilmetano o tetraglicidildiaminodifenil éter, y se usa especialmente tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter, preferiblemente usado. Cuando se usa tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter como resina epoxi multifuncional, el tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter se usa preferiblemente en una cantidad del 50% en peso o más, en base al peso total de las resinas epoxi trifuncionales o multifuncionales.

[0070] Cuando se usa una resina epoxi trifuncional o multifuncional, la relación en masa de la resina epoxi trifuncional o multifuncional y la resina epoxi bifuncional o monofuncional es preferentemente de 5:5 a 9:1, más preferentemente de 6:4 a 8:2. Cuando las resinas epoxi se mezclan en la relación anterior, se puede obtener un material compuesto que tiene una alta densidad de reticulación y excelentes propiedades mecánicas.

[0071] Cuando se usa una resina epoxídica como resina matriz, si es necesario, se añade un agente de curado a la resina epoxídica. Los ejemplos de agentes de curado usados en la resina epoxídica incluyen diciandiamida, varios isómeros de agentes de curado de aminas aromáticas y compuestos de imidazol. Desde el punto de vista de las propiedades de curado y las excelentes propiedades físicas de la resina curada, se prefieren la diciandiamida (DICY), que es un agente de curado de amida, y los compuestos de imidazol. Para obtener una mayor resistencia al calor, se utiliza preferentemente un agente de curado de amina aromática. Con respecto al agente de curado de amina aromática, la diaminodifenilsulfona (DDS) y el diaminodifenilmetano (DDM) se pueden usar individualmente o en combinación, pero se prefiere un derivado de DDS con vistas a impartir resistencia al calor.

[0072] Los ejemplos específicos de diaminodifenil sulfonas (DDS) incluyen 4,4'-DDS, fabricado por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd., y 4,4'-DDS y 3,3'-DDS, fabricados por Tokyo Chemical Industry. Co., Ltd.

[0073] Los ejemplos específicos de diciandiamida (DICY) incluyen JER CURE DICY7, DICY15, fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation. Cuando se usa DICY, es más preferible que se usen combinados DICY y un agente de curado de urea. La solubilidad de DICY en una resina epoxi no es muy alta y, por lo tanto, para disolver satisfactoriamente DICY en la resina, es necesario calentar la resina a una temperatura tan alta como 160°C o más, pero, al usar un agente de curado con urea en combinación con DICY, se puede reducir la temperatura de disolución.

[0074] Los ejemplos de agentes de curado de urea incluyen fenildimetilurea (PDMU), toluenobisdimetilurea (TBDMU) y diclorofenildimetilurea (DCMU).

[0075] Los ejemplos de compuestos de imidazol incluyen compuestos de imidazol obtenidos reemplazando el hidrógeno de 1H-imidazol en la posición 5 por un grupo hidroximetilo y reemplazando el hidrógeno del 1H-imidazol en la posición 2 por un grupo fenilo o un grupo toliilo, tales como como 2-fenil-4,5-dihidroxitetilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroxitetilimidazol, 2-fenil-4-bencil-5-hidroxitetilimidazol, 2-paratolil-4-metil-5-hidroxitetilimidazol, 2-metatolil-4-metil-5-hidroxitetilimidazol, 2-metatolil-4,5-dihidroxitetilimidazol y 2-paratolil-4,5-dihidroxitetilimidazol. De estos, los más preferidos son 2-fenil-4,5-dihidroxitetilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroxitetilimidazol, 2-paratolil-4-metil-5-hidroxitetilimidazol, 2-metatolil-4-metil-5-hidroxitetilimidazol, 2-metatolil-4,5-dihidroxitetilimidazol y 2-paratolil-4,5-dihidroxitetilimidazol.

[0076] Los ejemplos adicionales incluyen 1-(2-hidroxi-3-fenoxipropil)-2-metilimidazol y compuestos aductos obtenidos haciendo reaccionar una resina termoendurecible de éter glicidílico y 2-metilimidazol. De estos, se prefieren los

compuestos de aducto obtenidos haciendo reaccionar una resina termoendurecible de aril glicidil éter y 2-metilimidazol porque se puede obtener un producto curado de la composición de resina termoendurecible que tiene excelentes propiedades físicas.

5 **[0077]** La cantidad del agente de curado utilizado en la composición de resina termoendurecible se selecciona apropiadamente teniendo en cuenta el uso o no uso y la cantidad del agente de curado y del acelerador de curado, la estequiometría con una resina epoxi, la velocidad de curado del composición, y similares. Cuando se usa un agente de curado de amina aromática como agente de curado, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxi contenida en el preimpregnado, el agente de curado se incorpora en una cantidad de preferiblemente 30 a 100 partes en masa, más
10 preferiblemente de 30 a 70 partes en masa. Cuando se utilizan en combinación DICY y un agente de curado de urea (como PDMU, TBDMU o DCMU) como agente de curado, se prefiere que, en relación con 100 partes en masa de la resina epoxi, la cantidad de DICY utilizada sea 1 a 15 partes en masa y la cantidad de agente de curado de urea utilizada es de 1 a 10 partes en masa (con la condición de que la cantidad total de DICY y el agente de curado de urea sea de 2 a 20 partes en masa). Cuando se usa un compuesto de imidazol como agente de curado, la cantidad del compuesto de imidazol es preferiblemente de 2 a 30 partes en masa, más preferiblemente de 3 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes
15 en masa de la resina termoendurecible.

[0078] Cuando se utiliza una resina termoendurecible como resina matriz, la composición de resina termoendurecible puede contener una resina termoplástica. La resina termoplástica tiene efectos tales que la resina mejora la resistencia al impacto del material compuesto resultante y da una viscosidad apropiada a la composición de resina. Cuando se usa una resina epoxi como resina matriz, como ejemplos de resinas termoplásticas, se pueden mencionar resinas termoplásticas solubles en resina epoxi, tales como poliéter sulfona, polisulfona, poliéter imida y policarbonato. Estos pueden usarse individualmente o en combinación. Son especialmente preferidas la poliéter sulfona y la polisulfona, cada una de las cuales tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) en el intervalo de 8.000 a 40.000, medido por GPC (cromatografía de permeación en gel).
20
25

[0079] La cantidad de resina termoplástica contenida en la composición de resina varía según el tipo de resina termoendurecible utilizada, y puede controlarse adecuadamente para que la viscosidad de la composición de resina alcance un valor apropiado. Cuando se usa una resina epoxi como resina matriz, la cantidad de resina termoplástica soluble en resina epoxi contenida es preferiblemente de 5 a 90 partes en masa, más preferiblemente de 10 a 50 partes en masa, más preferiblemente de 15 a 40 partes en masa, especialmente preferiblemente 20 partes en masa o más, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxi. Cuanto mayor sea la cantidad de resina termoplástica soluble en resina epoxi contenida, más fácilmente se podrá obtener un material compuesto que tenga una excelente resistencia al impacto, pero, cuando la cantidad de resina termoplástica soluble en resina epoxi contenida es demasiado alta, es probable que la viscosidad de la composición de resina aumente notablemente, de modo que las propiedades de manipulación del preimpregnado se vuelven extremadamente malas.
30
35

[0080] Con respecto a la forma de la resina termoplástica soluble, no existe una limitación particular, pero la resina termoplástica soluble está preferiblemente en forma de partículas. La resina termoplástica soluble en forma de partículas se puede incorporar uniformemente en la composición de resina. Además, el preimpregnado obtenido tiene una alta moldeabilidad. La resina termoplástica soluble tiene preferentemente un diámetro medio de partícula de 1 a 50 mm, especialmente preferentemente de 3 a 30 mm. Cuando el diámetro de partícula de la resina termoplástica soluble es demasiado pequeño, es probable que aumente notablemente la viscosidad de la composición de resina, lo que dificulta añadir una cantidad satisfactoria de resina termoplástica soluble a la composición de resina. Cuando el diámetro de partícula de la resina termoplástica soluble es demasiado grande, es probable que no se pueda obtener una lámina que tenga un grosor uniforme al procesar la composición de resina en forma de lámina. Además, es probable que se reduzca la velocidad de disolución en la resina, de modo que el material compuesto reforzado con fibra obtenido no sea uniforme.
40
45

[0081] Además, como resina termoplástica, puede usarse una resina termoplástica insoluble que sea insoluble en la resina matriz. Cuando se usa una resina epoxi como resina matriz, los ejemplos de resinas termoplásticas insolubles en resina epoxi incluyen poliamida, poliacetal, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, poliéster, poliamida-imida, poliimida, poliéter cetona, poliéter éter cetona, polietilen naftalato, poliéter nitrilo y polibencimidazol. De estos, se prefieren la poliamida, la poliamida-imida y la poliimida porque tienen una gran tenacidad y una gran resistencia al calor. La poliamida y la poliimida son especialmente excelentes en el efecto de mejora de la tenacidad.
50
55

[0082] En particular, mediante el uso de poliimida amorfa, o poliamida, tal como nylon 6 (marca registrada) (poliamida obtenida por una reacción de policondensación con apertura de anillo de caprolactama), nylon 12 (poliamida obtenida por una reacción de policondensación con apertura de anillo de laurilactama), nylon 1010 (poliamida obtenida por una reacción de copolimerización de ácido sebácico y 1,10-decanodiamina), o nylon amorfo (nylon que también se denomina nylon transparente, y que no sufre cristalización del polímero o tiene una tasa de cristalización extremadamente baja del polímero), es posible mejorar particularmente la resistencia al calor del material compuesto reforzado con fibra obtenido. Estos pueden usarse individualmente o en combinación. Además, se puede usar un copolímero de estos.
60

[0083] Desde el punto de vista de la resistencia al calor, la resina termoplástica insoluble tiene preferentemente un punto de fusión de 150 °C o superior, más preferentemente de 170 °C o superior, más preferentemente de 180 °C o superior.
65

[0084] En la invención, con respecto a la forma de la resina termoplástica insoluble, no existe una limitación particular, pero la resina termoplástica insoluble está preferiblemente en forma de partículas, y preferiblemente tiene una esfericidad del 80% o más. Las partículas de resina termoplástica que tienen forma esférica pueden incorporarse uniformemente en la composición de resina. Además, el preimpregnado obtenido tiene una alta moldeabilidad. Las partículas de resina tienen preferiblemente un diámetro de partícula promedio de 1 a 50 μm , de manera especialmente preferible de 3 a 30 μm . Cuando el diámetro de partícula de las partículas de resina es demasiado pequeño, es probable que la viscosidad de la composición de resina aumente notablemente, lo que dificulta añadir una cantidad satisfactoria de partículas de resina a la composición de resina. Cuando el diámetro de partícula de las partículas de resina es demasiado grande, es probable que no se pueda obtener una lámina que tenga un grosor uniforme al procesar la composición de resina epoxi en forma de lámina.

[0085] Las partículas de resina que se van a añadir a la composición de resina se someten preferiblemente a un tratamiento térmico si es necesario. El tratamiento térmico puede hacer que las partículas de resina sean homogéneas. Usando las partículas de resina que se han sometido a un tratamiento térmico, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra que tiene una excelente tenacidad interlaminar. El tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente en un fluido, tal como un líquido o un gas, más preferiblemente se lleva a cabo en un gas. Cuando se lleva a cabo el tratamiento térmico en un fluido, la totalidad de la superficie de las partículas de resina puede someterse uniformemente al tratamiento térmico.

[0086] Cuando el tratamiento térmico se realiza en un gas, no existe una limitación particular con respecto al gas utilizado y, por ejemplo, un gas oxidante, como aire, oxígeno, ozono o dióxido de nitrógeno, un gas reductor, como monóxido de carbono o monóxido de nitrógeno, o un gas inerte, como nitrógeno, helio o argón. La temperatura del tratamiento térmico se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con las partículas de resina termoplástica usadas, y es preferiblemente una temperatura que es el punto de fusión de las partículas de resina usadas o mayor, más preferiblemente de 100 a 800°C, aún más preferiblemente de 250 a 600°C.

[0087] Con respecto al método para el tratamiento térmico, las partículas de resina preferiblemente se rocían y dispersan en un fluido calentado a la temperatura de tratamiento. Pulverizando y dispersando las partículas de resina en un fluido, la totalidad de las partículas de resina pueden someterse uniformemente a un tratamiento térmico. Cuando la resina se pulveriza y se dispersa en un fluido, el caudal del fluido (caudal de gas cuando el fluido es un gas) es preferentemente de 0,1 a 10 m^3/min , más preferentemente de 0,5 a 5 m^3/min . La velocidad de alimentación de la resina pulverizada y dispersada es preferentemente de 1 a 100 g/min por 1 m^3 de fluido calentado.

[0088] Cuando se usa una resina epoxídica como resina matriz, la cantidad de resina termoplástica insoluble contenida es preferiblemente de 5 a 60 partes en masa, más preferiblemente de 15 a 50 partes en masa, especialmente preferiblemente de 20 a 40 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxi. Cuanto mayor sea la cantidad de resina termoplástica insoluble contenida, más fácilmente se puede obtener un material compuesto que tenga una excelente resistencia al impacto, pero, cuando la cantidad de resina termoplástica insoluble contenida es demasiado alta, es probable que las propiedades de impregnación en el refuerzo capa de fibra, las propiedades de drapeado del preimpregnado obtenido y similares se vuelven pobres. La fibra de carbono de la invención es ventajosa porque un sustrato de fibra formado a partir de la fibra de carbono de la invención se impregna fácilmente incluso con una resina que tiene una viscosidad tan alta que es relativamente improbable que un sustrato de fibra se impregne con la resina. Por lo tanto, usando la fibra de carbono de la invención como sustrato de fibra, una composición de resina que contiene una resina termoplástica en una cantidad relativamente grande puede usarse como resina matriz, haciendo posible obtener un material compuesto que tiene excelentes propiedades mecánicas.

[0089] En la invención, la resina termoplástica soluble indica una resina termoplástica, parte o la totalidad de la cual puede disolverse en una resina termoendurecible a una temperatura a la que se forma un material compuesto reforzado con fibras, o inferior. Cuando se utiliza una resina epoxi como resina matriz, el fenómeno en el que parte de la resina termoplástica se disuelve en la resina epoxi significa que cuando se mezclan 10 partes en masa de la resina termoplástica que tiene un diámetro medio de partícula de 10 a 50 μm en 100 partes en masa de la resina epoxi y la mezcla resultante se agita a 190°C durante una hora, la resina ya no tiene forma de partícula o el tamaño de las partículas de resina cambia en un 10% o más. Mientras tanto, la resina insoluble indica una resina que no se disuelve sustancialmente en una resina termoendurecible a una temperatura a la que se forma un material compuesto reforzado con fibras, o inferior. Específicamente, cuando se usa una resina epoxi como resina matriz, la resina insoluble indica partículas de resina tales que cuando 10 partes en masa de las partículas de resina que tienen un diámetro de partícula promedio de 20 a 50 μm se mezclan en 100 partes en masa de la resina epoxi y la mezcla resultante se agita a 190°C durante una hora, el tamaño de las partículas de resina no cambia en un 10% o más. Cuando se utiliza una resina epoxídica como resina matriz, la temperatura a la que se forma un material compuesto reforzado con fibra es generalmente de 100 a 190°C. Además, el diámetro de las partículas se mide visualmente usando un microscopio, y el diámetro medio de las partículas significa un promedio de los valores del diámetro de las partículas de 100 partículas seleccionadas al azar.

[0090] La resina termoplástica soluble y la resina termoplástica insoluble se pueden usar individualmente, pero la resina termoplástica soluble y la resina termoplástica insoluble se usan preferiblemente en combinación. Cuando se usa una resina epoxi como resina matriz, la cantidad de resina termoplástica contenida, que es la suma de la resina termoplástica soluble y la resina termoplástica insoluble, es preferiblemente de 10 a 150 partes en masa, más preferiblemente de 20 a

100 partes en masa. en masa, más preferiblemente de 30 a 80 partes en masa, especialmente preferiblemente de 40 partes en masa o más, en relación con 100 partes en masa de la resina epoxi. Cuanto mayor sea la cantidad de resina termoplástica contenida, más fácilmente se puede obtener un material compuesto que tenga una excelente resistencia al impacto, pero, cuando la cantidad de resina termoplástica contenida es demasiado alta, es probable que las propiedades de impregnación en la capa de fibra de refuerzo, las propiedades de drapeado del preimpregnado obtenido y similares se vuelven pobres. La fibra de carbono de la invención es ventajosa porque un sustrato de fibra formado a partir de la fibra de carbono de la invención se impregna fácilmente incluso con una resina que tiene una viscosidad tan alta que es relativamente improbable que un sustrato de fibra se impregne con la resina. Por lo tanto, usando la fibra de carbono de la invención como sustrato de fibra, una composición de resina que contiene una resina termoplástica en una cantidad relativamente grande puede usarse como resina matriz, haciendo posible obtener un material compuesto que tiene excelentes propiedades mecánicas.

[0091] En la invención, la composición de resina termoendurecible puede contener partículas espesantes. Las partículas espesantes dispersas en la resina termoendurecible se hinchan dentro de la resina termoendurecible debido al calentamiento y, por lo tanto, mantienen una viscosidad apropiada de la composición de resina que se cura con calor, lo que hace posible suprimir el flujo de la resina durante el moldeo.

[0092] Cuando se usa una resina epoxídica como resina matriz, los ejemplos de partículas espesantes incluyen partículas obtenidas mediante la copolimerización de uno o varios compuestos insaturados y un monómero reticulante. No existe una limitación particular, pero las partículas espesantes comprenden deseablemente una resina que tiene como unidad monomérica al menos un miembro de un compuesto de acrilato, un compuesto de metacrilato y un compuesto de vinilo.

[0093] El compuesto de acrilato utilizado en las partículas espesantes indica un compuesto que tiene una estructura de acrilato y un derivado del mismo, y los ejemplos de compuestos de acrilato incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-hexilo y acrilato de ciclohexilo.

[0094] El compuesto de metacrilato utilizado en las partículas espesantes indica un compuesto que tiene una estructura de metacrilato y un derivado del mismo, y los ejemplos de compuestos de metacrilato incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de hexilo y metacrilato de ciclohexilo.

[0095] El compuesto de vinilo utilizado en las partículas espesantes indica un compuesto que tiene una estructura de vinilo polimerizable, y los ejemplos de compuestos de vinilo incluyen estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, y estos compuestos que tienen un anillo aromático sustituido con varios grupos funcionales, como un grupo alquilo o un átomo de halógeno.

[0096] Las partículas espesantes pueden ser un polímero que comprende un tipo o dos o más tipos de unidades de polimerización seleccionadas del grupo que consiste en un compuesto de metacrilato, un compuesto de acrilato y un compuesto de vinilo, o puede ser una resina que ha mezclado dos o más resinas que tienen diferentes estructuras. Alternativamente, las partículas espesantes pueden ser una resina compuesta obtenida al agregar (iii) iones metálicos a (i) un polímero que comprende al menos un miembro de un compuesto de acrilato o un compuesto de metacrilato y un compuesto de dieno y (ii) un polímero que comprende un compuesto de acrilato o un compuesto de metacrilato y un ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales para provocar la reticulación iónica.

[0097] Las partículas espesantes son preferiblemente un polímero que comprende uno o dos o más tipos de unidades de polimerización seleccionadas del grupo que consiste en un compuesto de metacrilato, un compuesto de acrilato y un compuesto de vinilo, más preferiblemente un polímero de metacrilato de alquilo.

[0098] Las partículas espesantes tienen preferentemente un grado de polimerización medio de 4.000 a 40.000. Con respecto a las partículas espesantes, se utilizan preferentemente productos comercialmente disponibles de un polímero de metacrilato de alquilo que no tiene estructura de núcleo/corteza, como ZEFIAC F325 y ZEFIAC F320 (cada uno fabricado por Aica Kogyo Co., Ltd.). Es improbable que un polímero de metacrilato de alquilo que tenga una estructura de núcleo/envoltura se hinche en la composición de resina termoendurecible debido a la estructura de la envuelta y, por lo tanto, tiene un efecto pobre de aumento de la viscosidad y, por lo tanto, no es el preferido.

[0099] Con respecto al diámetro de partícula y similares de las partículas espesantes, no existe una limitación particular, pero el diámetro medio de partícula de las partículas espesantes es preferentemente de 0,3 a 10 μm , más preferentemente de 0,5 a 8 μm . La cantidad de partículas espesantes contenidas es preferiblemente de 2 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 3 a 18 partes en masa, especialmente preferiblemente de 4 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxi.

[0100] En la composición de resina termoendurecible, se puede incorporar un aditivo conductor, un retardador de llama, una carga inorgánica o un agente de liberación interna. Los ejemplos de aditivos conductores incluyen partículas de polímero conductor, tales como partículas de poliacetileno, partículas de polianilina, partículas de polipirrol, partículas de politiofeno, partículas de poliisotianafteno y partículas de polietilendioxitiofeno, partículas de carbono, partículas de fibra

de carbono, partículas de metal y aditivos que tienen un material central que se forma de un material inorgánico o de un material orgánico, y que está recubierto con un material conductor. La forma del aditivo conductor puede ser una forma esférica, una forma de relleno o una combinación de las mismas.

- 5 **[0101]** Los ejemplos de retardantes de llama incluyen retardantes de llama de fósforo. Con respecto al retardante de llama de fósforo, no existe una limitación particular siempre que contenga un átomo de fósforo en su molécula, y los ejemplos incluyen compuestos organofosforados, como un fosfato, un fosfato condensado, un compuesto de fosfaceno y un polifosfato, y fósforo rojo.
- 10 **[0102]** Los ejemplos de cargas inorgánicas incluyen borato de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de silicio, nitrato de silicio, titanato de potasio, sulfato de magnesio básico, óxido de zinc, grafito, sulfato de calcio, borato de magnesio, óxido de magnesio y un mineral de silicato. Particularmente, se usa preferiblemente un mineral de silicato. Los ejemplos de productos de minerales de silicato disponibles comercialmente incluyen THIXOTROPIC AGENT DT 5039 (fabricado por Huntsman Japan KK).
- 15 **[0103]** Los ejemplos de agentes de liberación internos incluyen un jabón metálico, una cera de polietileno, ceras vegetales, como cera de carnauba, un agente de liberación de éster de ácido graso, un aceite de silicona, una cera animal y un tensioactivo no iónico de flúor. La cantidad del agente de desmoldeo interno incorporado es preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 2 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxi. Cuando la cantidad del agente de desmoldeo interno está en el intervalo anterior, se presenta ventajosamente un efecto de desmoldeo del molde.
- 20 **[0104]** Los ejemplos de productos comercialmente disponibles de agentes de liberación interna incluyen "MOLD WIZ (marca registrada)" INT1846 (fabricado por AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC.), Licowax S, Licowax P, Licowax OP, Licowax PE190, Licowax PED (fabricado por Clariant Japan KK) y estearato de estearilo (SL-900A; fabricado por Riken Vitamin Co., Ltd.).
- 25 **[0105]** La composición de resina usada en la invención tiene preferiblemente una viscosidad de resina a 80°C de 1 a 1000 Pa·seg, más preferiblemente de 10 a 800 Pa·seg, aún más preferiblemente de 100 a 500 Pa·seg. Además, la composición de resina tiene preferiblemente una viscosidad de resina a 120°C de 0,1 a 100 Pa·seg, más preferiblemente de 1 a 80 Pa·seg, especialmente preferiblemente de 10 a 50 Pa·seg. Cuando la viscosidad de la resina de la composición de resina está en el intervalo anterior, se puede obtener un material compuesto que tiene una tenacidad y una resistencia al impacto excelentes. Cuando la viscosidad de la resina es demasiado baja, es probable que la resina fluya fuera del preimpregnado. Por otro lado, cuando la viscosidad de la resina es demasiado alta, es probable que se forme una porción no impregnada en el preimpregnado, de modo que es probable que se formen huecos y similares en el material compuesto reforzado con fibra obtenido.
- 30 **[0106]** Una resina curada obtenida curando la composición de resina tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea de 150°C o superior, más preferentemente de 170 a 400°C. Cuando la temperatura de transición vítrea de la resina curada es inferior a 150°C, la resistencia al calor es insatisfactoria, por lo que es probable que se formen huecos y similares en el material compuesto reforzado con fibra obtenido.
- 35 **[0107]** La composición de resina termoendurecible utilizada en la invención se puede producir mezclando una resina termoendurecible y, si es necesario, un agente de curado, una resina termoplástica y otros componentes. El orden de mezclado de estos componentes no está limitado, pero se prefiere que la composición de resina se produzca amasando una resina termoendurecible y otro componente (al menos un componente que se disolverá en la resina termoendurecible) en un estado en el que no haya agente de curado. añadido a una temperatura de 60°C o superior durante 10 minutos o más. Cuando se usa una resina epoxídica como resina matriz, la temperatura de amasado es más preferiblemente de 70 a 150°C, más preferiblemente de 90 a 140°C, especialmente preferiblemente de 100 a 130°C. El tiempo de amasado es más preferiblemente de 30 minutos o más. Cuando la temperatura de amasado es demasiado alta, es probable que se desarrolle parcialmente una reacción de curado, de modo que las propiedades de impregnación en la capa de sustrato de fibra de refuerzo se vuelvan pobres, o la estabilidad de almacenamiento de la composición de resina obtenida y un preimpregnado producido utilizando la composición se vuelva pobre. Cuando la temperatura de amasado es demasiado baja, es probable que la viscosidad de la composición de resina sea tan alta que la mezcla sea sustancialmente difícil.
- 40 **[0108]** Con respecto a la máquina mezcladora, se puede utilizar una máquina mezcladora convencionalmente conocida. Los ejemplos específicos de máquinas mezcladoras incluyen un molino de rodillos, una mezcladora planetaria, una amasadora, una extrusora, una mezcladora Banbury, un recipiente mezclador que tiene una paleta agitadora y un tanque de mezcla horizontal. La mezcla de los componentes se puede realizar en aire o en atmósfera de gas inerte. Cuando la mezcla se lleva a cabo al aire, se prefiere una atmósfera que tenga temperatura y humedad controladas. No existe una limitación particular, pero, por ejemplo, se prefiere que la mezcla se lleve a cabo en una atmósfera que tenga una temperatura controlada para que sea una temperatura constante de 30°C o menos y que tenga una humedad relativa tan baja como 50% HR o menos.
- 45 **[0109]** En la invención, con respecto al método para producir el preimpregnado, no existe una limitación particular, y se puede emplear cualquier método convencionalmente conocido. Específicamente, se puede emplear preferentemente un
- 50
- 55
- 60
- 65

método de fusión en caliente o un método con disolvente.

[0110] El método de fusión en caliente es un método en el que la composición de resina se aplica en forma de película delgada sobre papel antiadherente para formar una película de composición de resina, y la película de composición de resina se lamina sobre un sustrato de fibra de refuerzo, y el laminado resultante se calienta bajo presión para que la capa de sustrato de fibra de refuerzo se impregne con la composición de resina.

[0111] Con respecto al método para formar la composición de resina en una película de composición de resina, no existe una limitación particular, y puede usarse cualquier método convencionalmente conocido. Específicamente, se puede obtener una película de composición de resina moldeando por flujo la composición de resina sobre un soporte, como papel o una película antiadherente, utilizando una boquilla extrusora, un aplicador, un recubridor de rodillo inverso, un recubridor de coma o similar. La temperatura de la resina a la que se produce la película se determina apropiadamente según la composición o viscosidad de la composición de resina. Específicamente, se utilizan preferiblemente las mismas condiciones de temperatura que la temperatura de mezcla en el método mencionado anteriormente para producir la composición de resina epoxi. La impregnación de la capa de sustrato de fibra de refuerzo con la composición de resina se puede realizar una o dos o más veces.

[0112] El método del disolvente es un método en el que la composición de resina en forma de barniz se prepara usando un disolvente apropiado y la capa de sustrato de fibra de refuerzo se impregna con el barniz resultante.

[0113] El producto preimpregnado de la invención se puede producir preferiblemente mediante un método de fusión en caliente que no utiliza ningún disolvente entre los métodos convencionales anteriores.

[0114] Cuando se usa una resina epoxi como resina matriz, la temperatura de impregnación a la que la capa de sustrato de fibra de refuerzo se impregna con la película de composición de resina mediante un método de fusión en caliente está preferiblemente en el intervalo de 50 a 140°C. Cuando la temperatura de impregnación es demasiado baja, es probable que la viscosidad de la resina epoxi sea tan alta que la capa de sustrato de fibra de refuerzo no se impregne satisfactoriamente con la resina epoxi. Cuando la temperatura de impregnación es demasiado alta, es probable que tenga lugar una reacción de curado de la composición de resina epoxídica, de modo que la estabilidad en almacenamiento del preimpregnado obtenido se vuelve pobre, o las propiedades de drapeado se vuelven malas. La temperatura de impregnación es más preferiblemente de 60 a 135°C, especialmente preferiblemente de 70 a 130°C.

[0115] La presión de impregnación bajo la cual la capa de sustrato de fibra de refuerzo se impregna con la película de composición de resina epoxi mediante un método de fusión en caliente se determina adecuadamente teniendo en cuenta la viscosidad, el flujo de resina y similares de la composición de resina. Una presión de impregnación específica es de 1 a 50 (kN/cm), preferiblemente de 2 a 30 (kN/cm).

[0116] Se puede obtener un material compuesto reforzado con fibras moldeando y curando el preimpregnado de la invención. Como ejemplos del método para producir un material compuesto reforzado con fibra usando el preimpregnado de la invención, se pueden mencionar métodos de moldeo conocidos, tales como moldeo en autoclave y moldeo a presión.

[0117] Como método para producir un material compuesto reforzado con fibra a partir del preimpregnado de la invención, se usa preferiblemente un método de moldeo en autoclave. El método de moldeo en autoclave es un método de moldeo en el que el preimpregnado y una bolsa de película se colocan sucesivamente en una fuerza inferior de un molde, y el preimpregnado se sella entre la fuerza inferior y la bolsa de película, y el espacio definido por la fuerza inferior y la bolsa de película se fabrica al vacío y se calienta y prensa utilizando una máquina de moldeo en autoclave. Las condiciones para el moldeo son preferiblemente tales que la tasa de aumento de temperatura es de 1 a 50°C/minuto y el calentamiento y el prensado se realizan a 0,2 a 0,7 MPa a 130 a 180°C durante 10 a 150 minutos.

[0118] Además, como método para producir un material compuesto reforzado con fibra usando el preimpregnado de la invención, también se usa preferiblemente un método de moldeo a presión. La producción de un material compuesto reforzado con fibra mediante un método de moldeo a presión se realiza usando un molde calentando y prensando el preimpregnado de la invención o una preforma formada por laminación del preimpregnado de la invención. Preferiblemente, el molde se calienta preliminarmente a la temperatura de curado.

[0119] La temperatura del molde durante el moldeo a presión es preferentemente de 150 a 210°C. Cuando la temperatura de moldeo es de 150°C o superior, se puede provocar satisfactoriamente una reacción de curado, de modo que se puede obtener un material compuesto reforzado con fibra con una alta productividad. Además, cuando la temperatura de moldeo es de 210°C o menos, la viscosidad de la resina no baja demasiado y es posible evitar que la resina fluya excesivamente en el molde. Como resultado, se puede suprimir el flujo de la resina fuera del molde y el serpenteo de la fibra, lo que hace posible obtener un material compuesto reforzado con fibras de alta calidad.

[0120] La presión durante el moldeo es de 0,05 a 2 MPa. Cuando la presión es de 0,05 MPa o más, se puede obtener una fluidez adecuada de la resina, lo que permite evitar la aparición de mala apariencia o la formación de huecos. Además, el preimpregnado se pone en estrecho contacto con el molde y, por lo tanto, se puede producir un material compuesto reforzado con fibra que tiene una apariencia excelente. Cuando la presión es de 2 MPa o menos, la resina no fluye

excesivamente y, por lo tanto, es improbable que el material compuesto reforzado con fibra obtenido tenga una mala apariencia. Además, sin excesos se ejerce una carga sobre el molde y, por lo tanto, es improbable que se produzca una deformación del molde o similar. El tiempo de moldeo es preferentemente de 0,5 a 8 horas.

5 **[0121]** El material compuesto reforzado con fibra que es otra forma de realización más de la invención se puede producir no solo mediante el método mencionado anteriormente utilizando el preimpregnado de la invención, sino también mediante un medio o método conocido que no utiliza preimpregnado, como la transferencia de resina. moldeo (método RTM), moldeo por bobinado de filamentos o moldeo por inyección, usando la fibra de carbono de la invención.

10 **[0122]** Con respecto al método para producir el material compuesto reforzado con fibra de la invención, desde el punto de vista de obtener de manera eficiente el material compuesto reforzado con fibra que tiene una forma complicada, se usa preferiblemente un método RTM. El método RTM significa un método en el que un sustrato de fibra de refuerzo colocado en un molde se impregna con una composición de resina de matriz en estado líquido para obtener un material compuesto reforzado con fibra.

15 **[0123]** En la invención, con respecto al molde utilizado en el método RTM, se puede utilizar un molde cerrado de material rígido, o un molde abierto de material rígido y una película (bolsa) flexible. En este último, el sustrato de fibra de refuerzo se puede disponer entre el molde abierto hecho de un material rígido y la película flexible. Como material rígido, se utilizan varios tipos de materiales existentes, por ejemplo, metales, como acero y aluminio, plástico reforzado con fibra (FRP), madera y yeso. Como material para la película flexible, se utilizan poliamida, poliimida, poliéster, una fluororesina, una resina de silicona y similares.

20 **[0124]** En el método RTM, cuando se utiliza el molde cerrado hecho de un material rígido, generalmente, el molde se cierra presionando y la composición de resina matriz se vierte presionando. En este caso, además de la entrada de vertido, se puede formar un puerto de vacío y conectarlo a una bomba de vacío para hacer succión. La succión hace posible verter la composición de resina matriz justo bajo la presión atmosférica sin utilizar un medio especial de prensado. Este método es ventajoso porque la formación de una pluralidad de orificios de vacío permite la producción de un miembro de gran tamaño y, por lo tanto, se puede utilizar preferentemente.

25 **[0125]** En el método RTM, cuando se utiliza el molde abierto hecho de un material rígido y la película flexible, la resina matriz se puede verter justo bajo presión atmosférica por succión sin utilizar un medio especial de prensado. Para lograr una excelente impregnación vertiendo la resina matriz justo a la presión atmosférica, es efectivo el uso de un medio de difusión de resina. Además, antes de desechar el sustrato de fibra de refuerzo, se aplica preferentemente una capa de gel a la superficie del material rígido.

30 **[0126]** En el método RTM, cuando se usa una resina termoendurecible como resina de matriz, el sustrato de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina termoendurecible y luego se somete a curado por calor. Con respecto a la temperatura del molde durante el termocurado, generalmente se selecciona una temperatura superior a la temperatura del molde durante el vertido de la composición de resina termoendurecible. Cuando se usa una resina epoxi como resina matriz, la temperatura del molde durante el curado por calor es preferiblemente de 80 a 200°C. El tiempo de curado por calor es preferiblemente de un minuto a 20 horas. Después de completar el curado por calor, se lleva a cabo el desmoldeo para retirar el material compuesto reforzado con fibra del molde. Entonces, el material compuesto reforzado con fibra obtenido puede someterse a poscurado calentándolo a una temperatura más alta. La temperatura para el poscurado es preferiblemente de 150 a 200°C, y el tiempo para el poscurado es preferiblemente de un minuto a 4 horas.

35 **[0127]** La presión de impregnación bajo la cual el sustrato de fibra de refuerzo se impregna con la composición de resina mediante un método RTM se determina adecuadamente teniendo en cuenta la viscosidad, el flujo de resina y similares de la composición de resina.

40 **[0128]** Una presión de impregnación específica es de 0,001 a 10 MPa, preferiblemente de 0,01 a 1 MPa. Cuando el material compuesto reforzado con fibra se obtiene usando un método RTM, la viscosidad de la composición de resina a 100°C es preferentemente inferior a 5000 mPa·seg, más preferentemente de 1 a 1000 mPa·seg.

45 **[0129]** El material compuesto reforzado con fibra obtenido en la invención es un material compuesto que está bien impregnado con la resina, y que tiene una alta tasa de desarrollo de resistencia y excelentes propiedades mecánicas, y puede aplicarse ampliamente a varios usos, como un deporte uso de bienes, un uso de bienes de ocio, un uso industrial general, un uso aeronáutico y aeroespacial, y un uso de automóviles.

50 [Ejemplos]

55 **[0130]** Se prepararon fibras de carbono en las condiciones descritas en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Con respecto a las fibras de carbono preparadas, se midieron los valores de diversas propiedades físicas mediante los métodos que se describen a continuación.

60 <Capacidad calorífica específica de una fibra oxidada>

[0131] La medición se realizó utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con JIS K7123.

<Método para medir la resistencia del hilo y el módulo del hilo de una fibra de carbono impregnada con una resina>

5 **[0132]** La medida se realizó de acuerdo con el método descrito en JIS R 7608 (ISO 10618).

<Método para medir el diámetro del filamento de una fibra de carbono>

10 **[0133]** La medición se realizó de acuerdo con el método descrito en JIS R 7607. JIS R 7607 es la norma industrial japonesa correspondiente a ISO 11567.

<Método para medir la gravedad específica de una fibra de carbono>

15 **[0134]** Se midió la gravedad específica (densidad) de una fibra de carbono de acuerdo con el método descrito en JIS R 7603 (ISO 10119).

<Tamaño del cristalito y grado de orientación>

20 **[0135]** Usando un aparato de difracción de rayos X RINT2000, fabricado por Rigaku Corporation, a partir de un ancho de banda medio β de un pico de difracción en el índice del plano (002) medido por un método de transmisión, un cristalito el tamaño L_c se determinó haciendo un cálculo usando la siguiente fórmula (4):

$$\text{Tamaño de cristalito } L_c \text{ (nm)} = 0,9\lambda/\beta\cos\theta \dots (4)$$

25 λ : una longitud de onda de los rayos X,
 β : un ancho de banda medio, y
 θ : un ángulo de difracción.

30 Además, a partir de los anchos de media banda $H_{1/2}$ y $H'_{1/2}$ (derivados de la distribución de fuerza) de dos picos obtenidos al escanear este ángulo de pico de difracción en la dirección circunferencial, se determinó un grado de orientación del cristal haciendo un cálculo usando el siguiente fórmula (5):

$$\text{Grado de orientación de cristal (\%)} = 100 \times [360 - (H_{1/2} - H'_{1/2})]/360 \dots (5)$$

35

$H_{1/2}$ y $H'_{1/2}$: medio ancho de banda.

<Método para evaluar la calidad de la pelusa CF>

40

[0136] Se permitió que un haz de fibra de carbono viajara entre láminas de uretano con un peso de 125 g colocadas sobre ellas a una velocidad de 50 pies/minuto durante 2 minutos, y se midió una cantidad de fibra de carbono restante en las láminas de uretano. Cuando la cantidad de fibra de carbono que quedaba en las láminas de uretano era de 40 $\mu\text{g/pie}$ o menos, la calidad de la pelusa se consideraba excelente (O). Cuando la cantidad de fibra de carbono que quedaba en las láminas de uretano era superior a 40 a 60 $\mu\text{g/pie}$, la calidad de la pelusa se consideraba ligeramente mala (Δ) y, cuando la cantidad de fibra de carbono que quedaba en las láminas de uretano era superior de 60 $\mu\text{g/pie}$ después de viajar o no se obtuvo fibra de carbono durante la producción, la calidad de la pelusa se consideró deficiente (X).

45

<Prueba de tracción a 0° para material compuesto>

50

<Composición de la resina>

[Componentes]

55 (Resina epoxi)

[0137]

- 60 • MY0600: Resina epoxi de glicidilamina, Araldite MY0600 (nombre comercial), fabricada por Huntsman Advanced Materials KK.... 35 Partes en peso
- EP604: resina epoxi de glicidilamina, EP604 (nombre comercial), fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.... 30 partes en peso
- EP828: resina epoxi de bisfenol A, EP828 (nombre comercial), fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.... 15 partes en peso
- 65 • EPU-6: resina epoxi modificada con uretano, EPU-6 (nombre comercial), fabricada por Adeka Corporation.. 20 partes en peso

- Agente de curado de amina aromática: 4,4'-diaminodifenil sulfona (SEIKACURE S (nombre comercial)), fabricado por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.... 40 partes en peso
- Poliéter sulfona: PES-5003P (nombre comercial), fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.... 35 partes en peso
- Partículas de resina de poliamida: Grilamid TR-55 (nombre comercial), fabricado por EMS-CHEMIE Japan Ltd.... 20 partes en peso

<Preparación de una composición de resina>

[0138] Se añadió poliéter sulfona a una resina epoxi y el resultado la mezcla se agitó usando un mezclador planetario a 120°C durante 60 minutos para disolver completamente la poliéter sulfona en la resina epoxi. La temperatura de la resina se redujo a 80°C o menos, y luego se añadieron partículas de resina de poliamida y un agente de curado y la mezcla resultante se amasó usando un molino de rodillos para preparar una composición de resina epoxi.

<Producción de un preimpregnado>

[0139] La composición de resina epoxídica preparada se aplicó usando un recubridor de película sobre papel antiadherente para formar dos películas de resina a 50 g/m². A continuación, las películas de resina formadas se laminaron respectivamente sobre ambas superficies de una lámina de fibra de carbono que tenía haces de fibra de carbono orientados unidireccionalmente. El laminado resultante se calentó y se prensó de manera que la lámina de fibra de carbono se impregnó con la resina, preparando un preimpregnado unidireccional que tenía un peso superficial de fibra de carbono de 190 g/m² y un porcentaje de masa de resina de matriz del 35,0%.

<0° Propiedades de tracción (OTS)>

[0140] Los preimpregnados unidireccionales preparados se laminaron de manera que el espesor del laminado formado fuera de 1 mm, y luego se curaron a 180°C para obtener un material compuesto reforzado con fibras. Con respecto al material compuesto reforzado con fibra obtenido, se realizó una prueba de tracción a temperatura ambiente de acuerdo con la norma ASTM D 303. La resistencia obtenida en esta prueba se tomó como una resistencia a la tracción de 0° y una tasa de desarrollo de resistencia (tasa de desarrollo de OTS) se determinó en base a la fórmula (6) a continuación. Además, se midió un módulo de tracción de 0° (OTM).

$$\text{Tasa de desarrollo OTS} = \text{OTS} \div (\text{TS} \times V_f) \dots (6)$$

OTS: Resistencia a la tracción de 0° (MPa)

TS: Resistencia a la tracción del hilo (MPa)

V_f: Contenido en volumen de la fibra de carbono en el material compuesto reforzado con fibra

[0141] La tasa de desarrollo de OTS es preferentemente del 88% o más, más preferentemente del 90 % o más. El OTM es preferiblemente 155 GPa o más, más preferiblemente 160 GPa o más.

<Esfuerzo cortante en el plano (IPSS)>

[0142] Los 8 preimpregnados unidireccionales preparados se laminaron de modo que la dirección de la fibra se volviera [+45°/-45°/- 45°/+45°/+45°/- 45°/-45°/+45°], y luego se cura a 180°C para obtener un material compuesto que tiene un contenido en volumen de fibra de carbono del 60%. Con respecto al material compuesto obtenido, se midió un esfuerzo cortante en el plano (IPSS) de acuerdo con el método de tensión en la dirección de ±45° descrito en JIS K 7079. El IPSS es preferentemente superior a 75 MPa, más preferentemente 80 MPa o más.

[Ejemplo 1]

[0143] Como fibra precursora, una fibra de poliácilonitrilo (finura total: 3.067 tex) que tenía una finura de filamento de 1,2 dtex y 24.000 filamentos se sometió a un tratamiento de oxidación en aire a 240 °C hasta que la densidad de la fibra llegó a ser de 1,35 g/cm³, obteniendo una fibra oxidada que tiene un diámetro de filamento de 11,3 μm. A continuación, la fibra oxidada obtenida se sometió a un primer tratamiento de carbonización en una atmósfera de gas nitrógeno en un primer horno de carbonización que tenía la temperatura más alta de 600°C para obtener una primera fibra carbonizada que tenía un diámetro de filamento de 8,5 mm. La primera fibra carbonizada obtenida fue sometida a un segundo tratamiento de carbonización en una atmósfera de nitrógeno en un segundo horno de carbonización que tiene una temperatura de entrada de 600°C y la temperatura más alta de 1580°C durante 160 segundos para obtener una fibra de carbono que tiene un diámetro de filamento de 6,8 μm. La fibra de carbono obtenida se sometió a un tratamiento superficial por oxidación electrolítica en una solución acuosa de sulfato de amonio a una cantidad eléctrica de 20 C/g, y luego se sometió a un tratamiento de encolado con una resina epoxi. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 2]

[0144] Se obtuvo una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la

temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 640° C, y que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1670°C. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 1.

5 [Ejemplo Comparativo 1]

10 **[0145]** Se obtuvo una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que una fibra de poliacrilonitrilo que tenía una finura de filamento de 0,64 dtex (total finura: 1.707 tex) como fibra precursora, y que la temperatura máxima del segundo horno de carbonización se cambió a 1.470°C. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 1. La fibra de carbono obtenida no cumplía ninguno de los valores de las fórmulas (1) y (2), y por lo tanto era una fibra de carbono que no cumplía con el requisito de la presente invención. Se preparó un preimpregnado utilizando la fibra de carbono del Ejemplo Comparativo 1, y se midió una resistencia a la tracción de 0° del material compuesto. Sin embargo, la fibra de carbono del Ejemplo comparativo 1 no satisface los valores de las fórmulas (1) y (2) y, por lo tanto, la tasa de desarrollo de resistencia de la fibra de carbono en relación con la resistencia a la tracción de 0° fue tan baja como 81,3 %.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
20	Fibra precursora: finura del filamento	negador	1,15	0,64
	Primer horno de carbonización: temperatura más alta	°C	600	640
	Segundo horno de carbonización: temperatura de entrada	°C	600	600
25	Segundo horno de carbonización: temperatura más alta	°C	1580	1670
	Segundo horno de carbonización: tiempo de residencia	mín.	2,7	2,2
	Resistencia a la tracción del hilo (TS)	MPa	5100	6000
	Módulo de tracción del hilo (TM)	GPa	277	280
30	Tamaño de cristalito de rayos X (Lc)	Å	19,4	18,1
	Espaciamiento de la red cristalina de rayos X	Å	3,537	3,53
	Grado de orientación del cristal de rayos X	%	81,5	81,9
	Gravedad específica	g/cm ³	1,76	1,78
35	Diámetro de fibra	µm	6,8	4,8
	Fórmula (1) Lc/d		2,9	3,8
	Fórmula (2) TS*d*Lc	x10 ⁵	6,7	5,2
	Fórmula (3) TS*d*TM	10x ⁶	9,6	8,4
40	Material compuesto: OTS Tasa de desarrollo	%	89,0	81,3

[Ejemplo 3]

45 **[0146]** Como fibra precursora, se usó una fibra de poliacrilonitrilo (finura total: 3.067 tex) que tenía una finura de filamento de 1,2 dtex, un diámetro de filamento de 11,7 mm y 24.000 filamentos. La fibra precursora se sometió a un tratamiento de oxidación en aire a 240°C hasta que la densidad de la fibra llegó a 1,35 g/cm³ para obtener una fibra oxidada que tenía un diámetro de filamento de 11,3 µm. La fibra oxidada obtenida tenía una capacidad calorífica específica de 0,904 J/gK.

50 **[0147]** A continuación, la fibra oxidada obtenida se sometió a un primer tratamiento de carbonización en una atmósfera de gas nitrógeno en un primer horno de carbonización que tenía la temperatura más alta de 640°C para obtener una primera fibra carbonizada que tenía un diámetro de filamento de 8,5 µm. La primera fibra carbonizada obtenida se sometió además a un segundo tratamiento de carbonización en una atmósfera de nitrógeno en un segundo horno de carbonización que tenía una temperatura de entrada de 600 °C y la temperatura más alta de 1580 °C durante 160 segundos (2,7 minutos) mientras se aplicaba una tensión de 188 mg/dtex a la fibra, obteniendo una fibra de carbono con un diámetro de filamento de 6,8 µm. Durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura fue de 365°C/min y la cantidad integral de calor proporcionada a la fibra fue de 101 J•h/g.

60 **[0148]** La fibra de carbono obtenida se sometió a un tratamiento superficial por oxidación electrolítica en una solución acuosa de sulfato de amonio a una cantidad eléctrica de 20 C/g y, a continuación, se sometió a un tratamiento de encolado con una resina epoxi. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 2.

[0149] La fibra de carbono obtenida era una fibra de carbono que satisface los valores de la fórmula (1) y la fórmula (2), y que tiene una calidad excelente, de modo que la fibra tiene menos pelusa. Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

65 **[0150]** El material compuesto que usa la fibra de carbono obtenido en el Ejemplo 3 era un material compuesto que tenía

excelentes propiedades físicas mecánicas, de modo que la tasa de desarrollo de OTS es tan alta como 89.5%, la OTM es tan alta como 160 GPa y la IPSS es más alta. de 80 MPa.

[Ejemplo 4]

[0151] Se obtuvo una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 200 mg/dtex, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1.650°C, y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 391°C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 102 J•h/g. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 2.

[0152] La fibra de carbono obtenida era una fibra de carbono que satisface los valores de la fórmula (1) y la fórmula (2), y que tiene una calidad excelente, de modo que la fibra tiene menos pelusa. Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0153] El material compuesto que usa la fibra de carbono obtenido en el Ejemplo 4 era un material compuesto que tenía excelentes propiedades físicas mecánicas, de modo que la tasa de desarrollo de OTS es tan alta como 91,9%, la OTM es más de 160 GPa y la IPSS es más alta. de 75 MPa.

[Ejemplo 5]

[0154] Se usó sustancialmente la misma fibra de poliacrilonitrilo que en el Ejemplo 3 excepto que el número de filamentos se cambió a 12.000 (finura total: 1.533 tex). Se obtuvo fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600 °C, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1650 °C y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 389°C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 102 J•h/g. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 2.

[0155] La fibra de carbono obtenida era una fibra de carbono que satisface los valores de la fórmula (1) y la fórmula (2), y que tiene una calidad excelente, de modo que la fibra tiene menos pelusa. Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0156] El material compuesto que usa la fibra de carbono obtenido en el Ejemplo 5 era un material compuesto que tenía excelentes propiedades físicas mecánicas, de modo que la tasa de desarrollo de OTS es tan alta como 90,2%, la OTM es más de 160 GPa y la IPSS es más alta. de 75 MPa.

[Ejemplo 6]

[0157] Se usó sustancialmente la misma fibra de poliacrilonitrilo que en el Ejemplo 3 excepto que el número de filamentos se cambió a 48.000 (finura total: 6.133 tex). Se obtuvo fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600°C, que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 172 mg/dtex, que la temperatura más alta la temperatura del segundo horno de carbonización se cambió a 1.650 °C y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 389 °C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 102 J•h/g. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 2.

[0158] La fibra de carbono obtenida era una fibra de carbono que satisface los valores de la fórmula (1) y la fórmula (2), y que tiene una calidad excelente, de modo que la fibra tiene menos pelusa. Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0159] El material compuesto que usa la fibra de carbono obtenido en el Ejemplo 6 era un material compuesto que tenía excelentes propiedades físicas mecánicas, de modo que la tasa de desarrollo de OTS es tan alta como 91,2%, la OTM es más de 160 GPa, y el IPSS es más de 75 MPa.

[Ejemplo 7]

[0160] Se usó sustancialmente la misma fibra de poliacrilonitrilo (finura total: 4.000 tex) que en el Ejemplo 3 excepto que se cambió el diámetro del filamento a 13,6 µm. Se obtuvo fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600°C, que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 183 mg/dtex, que la temperatura más alta la temperatura del segundo horno de carbonización se cambió a 1.650 °C y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 389 °C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 102 J•h/g. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 2.

[0161] La fibra de carbono obtenida fue una fibra de carbono que satisface los valores de la fórmula (1) y la fórmula (2), y que tiene una calidad excelente de modo que la fibra tiene menos pelusa. Utilizando la fibra de carbono obtenida, se

evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0162] El material compuesto que usa la fibra de carbono obtenido en el Ejemplo 7 era un material compuesto que tenía excelentes propiedades físicas mecánicas, de modo que la tasa de desarrollo de OTS es tan alta como 90,5%, la OTM es tan alta como 160 GPa, y el IPSS es más de 75 MPa.

[0163] Como se desprende de lo anterior, todas las fibras de carbono obtenidas por el método para producir una fibra de carbono de la invención fueron la fibra de carbono de la invención que satisface los valores de la fórmula (1) y la fórmula (2), y que tiene una excelente calidad de tal manera que la fibra tiene menos pelusa. Todas las fibras de carbono obtenidas de la invención tenían una alta tasa de desarrollo de OTS, y el material compuesto que usaba la fibra de carbono de la invención era un material compuesto que tenía excelentes propiedades físicas mecánicas de modo que tanto OTM como IPSS son valores altos.

[Tabla 2]

		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Finura del haz de fibras precursoras	tex	3067	3067	1533	6133	4000
Fibra precursora: diámetro del filamento	μm	11,7	11,7	11,7	11,7	13,6
Número de filamentos	Filamentos	24000	24000	12000	48000	24000
Fibra oxidada: Gravedad específica	g/cm ³	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
Primer horno de carbonización: temperatura más alta	°C	640	640	600	600	600
Segundo horno de carbonización: temperatura de entrada	°C	600	600	600	600	600
Segundo horno de carbonización: temperatura más alta	°C	1580	1650	1650	1650	1650
Segundo horno de carbonización: tiempo de residencia	mín,	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Segundo horno de carbonización: Tensión	mg/dtex	188	200	188	172	183
Paso de carbonización: cantidad integral de calor	J•h/g	101	102	102	102	102
Paso de carbonización: Gradiente de temperatura	°C/min	365	391	389	389	389
Finura del haz de fibra de carbono	tex	1600	1600	800	3200	2080
Resistencia a la tracción del hilo (TS)	MPa	5200	5000	5200	4900	4800
Módulo de tracción del hilo (TM)	GPa	277	279	280	280	277
Tamaño de cristalito de rayos X (Lc)	Å	19,3	19,7	19,7	19,7	19,6
Grado de orientación del cristal de rayos X	%	81,5	81,8	81,9	81,8	81,5
Gravedad específica	g/cm ³	1,76	1,74	1,74	1,74	1,73
Diámetro de fibra	μm	6,8	6,8	6,8	6,8	8,0
Fórmula (1) Lc/d	-	2,8	2,9	2,9	2,9	2,5
Fórmula (2) TS*d*Lc	x105	6,8	6,7	7,0	6,6	7,5
Fórmula (3) TS*d*TM	x106	9,8	9,5	9,9	9,3	10,6
Calidad de pelusa CF	-	s	s	s	s	s
Calidad de pelusa CF	-	s	s	s	s	s
Material compuesto: OTS Tasa de desarrollo	%	89,5	91,9	90,2	91,2	90,5

(Continuación)

		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Material compuesto: OTM	GPa	160	162	162	161	160
Material compuesto: IPSS	MPa	82	78	78	76	76

[Ejemplo Comparativo 2]

[0164] Se obtuvo una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600°C, que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 153 mg/dtex, lo que no satisface el requisito de la invención, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1370 °C, y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 286°C/min, lo que no satisface el requisito de la invención, y la cantidad integral de calor se cambió a 97 J•h/g. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 3.

[0165] La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 2 que no cumple con el requisito del método para producir una fibra de carbono de la invención era una fibra de carbono que no cumple el valor en la fórmula (2). Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0166] El material compuesto que utiliza la fibra de carbono obtenida en el ejemplo comparativo 2, que no satisface el valor de la fórmula (2), era un material compuesto que tenía malas propiedades físicas mecánicas, de manera que el OTM es tan bajo como 153 GPa.

[Ejemplo Comparativo 3]

[0167] Se usó sustancialmente la misma fibra de poliacrilonitrilo (finura total: 1.707 tex) que en el Ejemplo 3 excepto que se cambió el diámetro del filamento a 8,8 µm. Se obtuvo una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 193 mg/dtex, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1, 470°C, que el tiempo de residencia en el segundo horno de carbonización se cambió a 130 segundos (2,2 minutos), y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 395°C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 74 J•h/g lo que no satisface el requisito de la invención. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 3.

[0168] La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 3 que no cumple con el requisito del método para producir una fibra de carbono de la invención era una fibra de carbono que no cumple los valores tanto en la fórmula (1) como en la fórmula (2). Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0169] La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 3, que no satisface los valores de la fórmula (1) y la fórmula (2), era una fibra de carbono que tenía una tasa de desarrollo de OTS tan baja como 81,3%.

[Ejemplo Comparativo 4]

[0170] Se obtuvo una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600°C, que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 183 mg/dtex, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1 850 °C, y que, a lo largo del primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 463 °C/min y la integral la cantidad de calor se cambió a 108 J•h/g, lo que no satisface el requisito de la invención. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 3.

[0171] La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 4 que no satisface el requisito de la cantidad integral de calor en el método para producir una fibra de carbono de la invención fue una fibra de carbono que no satisface el valor de la fórmula (1). Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0172] La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 4, que no satisface el valor de la fórmula (1), era una fibra de carbono que tenía una tasa de desarrollo de OTS tan baja como 85,0%.

[Ejemplo Comparativo 5]

[0173] Se usó sustancialmente la misma fibra de poliacrilonitrilo (finura total: 4.000 tex) que en el Ejemplo 3 excepto que se cambió el diámetro del filamento a 13,6 mm. Se intentó producir una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600°C, que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 185 mg/dtex, que la temperatura más alta del segundo

horno de carbonización se cambió a 1.850 °C y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 463 °C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 108 J•h/g que no satisface el requisito de la invención. Sin embargo, en el Ejemplo Comparativo 5 que no satisface el requisito de la cantidad integral de calor en el método para producir una fibra de carbono de la invención, se produjeron muchas roturas de fibra en el paso de carbonización, por lo que no se pudo lograr una producción estable, por lo que imposible obtener una fibra de carbono.

[Tabla 3]

		Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Finura del haz de fibras precursoras	tex	3067	1707	3067	4000
Fibra precursora: diámetro del filamento	µm	11,7	8,8	11,7	13,6
Número de filamentos	Filamentos	24000	24000	24000	24000
fibra oxidada: Gravedad específica	g/cm ³	1,35	1,35	1,35	1,35
Primer horno de carbonización: temperatura más alta	°C	600	640	600	600
Segundo horno de carbonización: temperatura de entrada	°C	600	600	600	600
Segundo horno de carbonización: temperatura más alta	°C	1370	1470	1850	1850
Segundo horno de carbonización: tiempo de residencia	mín,	2,7	2,2	2,7	2,7
Segundo horno de carbonización: Tensión	mg/dtex	153	193	183	185
Paso de carbonización: cantidad integral de calor	J•h/g	97	74	108	108
Paso de carbonización: Gradiente de temperatura	°C/min	286	395	463	463
Finura del haz de fibra de carbono	Texas	1630	830	1585	2050
Resistencia a la tracción del hilo (TS)	MPa	5100	6000	5000	-
Módulo de tracción del hilo (TM)	GPa	265	290	285	-
Tamaño de cristalito de rayos X (Lc)	A	17,1	18,1	22,0	-
Grado de orientación del cristal de rayos X	%	80,6	81,9	83,5	-
Gravedad específica	g/cm ³	1,81	1,78	1,72	-
Diámetro de fibra	µm	6,8	4,8	6,7	-
Fórmula (1) Lc/d	-	2,5	3,8	3,3	-
Fórmula (2) TS*d*Lc	x105	5,9	5,2	7,4	-
Fórmula (3) TS*d*TM	x106	9,2	8,4	9,5	-
Calidad de pelusa CF	-	s	s	s	3
Material compuesto: OTS Tasa de desarrollo	%	89,2	81,3	85,0	-
Material compuesto: OTM	GPa	153	165	164	-
Material compuesto: IPSS	MPa	78	81	69	-

[Ejemplo comparativo 6]

[0174] Se intentó producir una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600°C, que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 281 mg/dtex lo que no satisface el requisito de la invención, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1.650°C, y que, durante todo el primer tratamiento de carbonización y el

segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 389°C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 102 J•h/g. Sin embargo, en el Ejemplo Comparativo 6 que no satisface el requisito de la tensión en la segunda carbonización en el método para producir una fibra de carbono de la invención, se produjeron muchas roturas de fibras en la etapa de carbonización, por lo que no se pudo lograr una producción estable, haciendo imposible obtener una fibra de carbono.

[Ejemplo Comparativo 7]

[0175] Se obtuvo una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 94 mg/dtex, lo que no satisface el requisito de la invención, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1.650 °C y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 389 °C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 102 J• h/g. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 4.

[0176] La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 8 que no cumple con el requisito del método para producir una fibra de carbono de la invención era una fibra de carbono que no cumple el valor en la fórmula (2). Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0177] El material compuesto que usa fibra de carbono obtenido en el Ejemplo Comparativo 7, que no satisface el valor de la fórmula (2), era un material compuesto que tenía malas propiedades físicas mecánicas, de manera que el IPSS es tan bajo como 75 MPa.

[Ejemplo Comparativo 8]

[0178] Se obtuvo una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 200 mg/dtex, que la temperatura de entrada del segundo horno de carbonización se cambió a 1, 000°C, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1, 650°C, y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 241 °C/min, lo que no satisface el requisito de la invención, y la cantidad integral de calor se cambió a 110 J•h/g. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 4.

[0179] La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 8 que no satisface el requisito del método para producir una fibra de carbono de la invención era una fibra de carbono que no cumple el valor en la fórmula (1). Utilizando la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0180] El material compuesto que usa fibra de carbono obtenido en el Ejemplo Comparativo 8, que no satisface el valor de la fórmula (1), era un material compuesto que tenía malas propiedades físicas mecánicas, de manera que el IPSS es tan bajo como 70 MPa.

[Ejemplo Comparativo 9]

[0181] La misma fibra precursora que en el Ejemplo 3 se sometió a un tratamiento de oxidación en aire a 240°C hasta que la densidad de la fibra llegó a 1,32 g/cm³ para obtener una fibra oxidada. Se intentó producir una fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600°C, que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 193 mg/dtex, que la temperatura más alta del segundo horno de carbonización se cambió a 1.650 °C y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 389 °C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 102 J•h/g. Sin embargo, en el Ejemplo Comparativo 9 en el que se llevó a cabo el tratamiento de oxidación hasta que la densidad de la fibra llegó a ser solo de 1,32 g/cm³, se produjeron muchas roturas de fibra en la etapa de carbonización, por lo que no se pudo lograr una producción estable, lo que imposibilitó la obtención de una fibra de carbono.

[Ejemplo Comparativo 10]

[0182] La misma fibra precursora que en el Ejemplo 3 se sometió a un tratamiento de oxidación en aire a 240°C hasta que la densidad de la fibra llegó a 1,39 g/cm³ para obtener una fibra oxidada. Se obtuvo fibra de carbono sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que la temperatura más alta del primer horno de carbonización se cambió a 600°C, que la tensión en el segundo horno de carbonización se cambió a 191 mg/dtex, que la temperatura más alta la temperatura del segundo horno de carbonización se cambió a 1.650 °C y que, durante el primer tratamiento de carbonización y el segundo tratamiento de carbonización, el gradiente de temperatura se cambió a 389 °C/min y la cantidad integral de calor se cambió a 102 J•h/g. Las propiedades físicas de la fibra de carbono obtenida se muestran en la Tabla 4.

[0183] La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 10 en el que se realizó el tratamiento de oxidación hasta que la densidad de la fibra llegó a 1,39 g/cm³ era una fibra de carbono que no satisface el valor en la fórmula (2). Utilizando

ES 2 945 259 T3

la fibra de carbono obtenida, se evaluaron las propiedades físicas del material compuesto.

[0184] El material compuesto que usa fibra de carbono obtenido en el Ejemplo Comparativo 10, que no satisface el valor de la fórmula (2), era un material compuesto que tenía malas propiedades físicas mecánicas, de modo que el IPSS es tan bajo como 75 MPa.

[Tabla 4]

		Ejemplo comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10
Finura del haz de fibras precursoras	tex	3067	3067	3067	3067	3067
Fibra precursora: diámetro del filamento	μM	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7
Nº de filamentos	filamentos	24000	24000	24000	24000	24000
fibra oxidada: Gravedad específica	g/cm³	1,35	1,35	1,35	1,32	1,39
Primer horno de carbonización: temperatura más alta	°C	600	600	640	600	600
Segundo horno de carbonización: temperatura de entrada	°C	600	600	1000	600	600
Segundo horno de carbonización: temperatura más alta	°C	1650	1650	1650	1650	1650
Segundo horno de carbonización: tiempo de residencia	mín,	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Segundo horno de carbonización: Tensión	mg/dtex	281	94	200	193	191
Paso de carbonización: cantidad integral de calor	J•h/g	102	102	110	102	102
Paso de carbonización: Gradiente de temperatura	°C/min	389	389	241	389	389
Finura del haz de fibra de carbono	tex	1600	1600	1600	1580	1620
Resistencia a la tracción del hilo (TS)	MPa	-	4450	4600	-	4300
Módulo de tracción del hilo (TM)	GPa	-	273	278	-	275
Tamaño de cristalito de rayos X (Lc)	Å	-	19,6	21,3	-	19,6
Grado de orientación del cristal de rayos X	%	-	81,2	81,4	-	81,8
Gravedad específica	g/cm³	-	1,74	1,72	-	1,71
Diámetro de fibra	μM	-	6,8	6,9	-	6,9
Fórmula (1) Lc/d	-	-	2,9	3,1	-	2,8

(Continuación)

		Ejemplo comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10
Fórmula (2) TS*d*Lc	x10 ⁵	-	5,9	6,8	-	5,8
Fórmula (3) TS*d*TM	x10 ⁶	-	8,3	8,8	-	8,2
Calidad de pelusa CF	-	x	O	△	x	O
Material compuesto: OTS Tasa de desarrollo	%	-	91,2	90,5	-	90,2
Material compuesto: OTM	GPa	-	158	160	-	159
Material compuesto: IPSS	MPa	-	75	70	-	75

[Ejemplos 8 a 10 y 12]

[0185] Se preparó un preimpregnado usando la fibra de carbono obtenida en el Ejemplo 3 y una composición de resina epoxi obtenida mezclando las resinas mencionadas a continuación en la proporción que se muestra en la Tabla 5.

[0186] Se proporcionaron poliéter sulfona y una resina epoxi en la proporción que se muestra en la Tabla 5, y la poliéter sulfona se añadió a la resina epoxi, y la mezcla resultante se agitó utilizando un mezclador planetario a 120 °C durante 60 minutos para disolver completamente la poliéter sulfona en la resina epoxi. A continuación, se bajó la temperatura a 80°C y se añadieron un agente de curado y partículas de resina termoplástica insolubles en resina epoxídica y la mezcla resultante se mezcló durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxídica. Las viscosidades de la resina epoxi obtenida a 80 °C y a 120 °C se muestran en la Tabla 5.

[0187] Usando un recubridor de rodillos inversos, la composición de resina epoxi obtenida se aplicó sobre papel antiadherente para formar dos películas de resina que tenían un peso por unidad. unidad de 50 g/m². A continuación, la fibra de carbono obtenida en el Ejemplo 3 se orientó unidireccionalmente de manera que la masa de fibra por unidad de área llegó a ser de 190 g/m², preparando una capa de sustrato reforzada con fibra en forma de lámina. Las películas de resina se laminaron respectivamente en ambas superficies de la capa de sustrato reforzada con fibra preparada, y el laminado resultante se calentó y se prensó en condiciones a la temperatura de impregnación que se muestra en la Tabla 5 y a una presión de 0,2 MPa, preparando un preimpregnado unidireccional que tiene una contenido de fibra de carbono del 65% en masa.

[Tabla 5]

			Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Fibra de carbon			Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 7
Compo- nente de resina	jER828	% en peso	38	36	35	-	-	-
	EX201	% en peso	-	-	-	-	8	8
	jER604	% en peso	25	25	24	27	-	-
	MY0600	% en peso	-	-	-	31	15	15
	34TG-DDE	% en peso	-	-	-	-	26	26
	PSA	% en peso	8	10	12	18	15	15
	44DDS	% en peso	22	21	21	22	22	22
	PA12	% en peso	7	-	-	10	14	14
PA1010	% en peso	-	8	8	-	-	-	
Viscosidad de la resina (80°C)		Pa-seg	18	39	62	41	381	381
Viscosidad de la resina (120°C)		Pa-seg	1,6	4,5	2,9	24,3	33,3	33,3
Temperatura de impregnación		°C	120	125	130	125	135	135
Absorción de agua		%	1,8	2,2	2,5	3,9	4,8	2,6
qlc		J/m²	379	395	417	472	626	476

<Composición de la resina>

(Resina epoxi)

5 **[0188]**

- jER828: resina epoxi de bisfenol A, jER828 (nombre comercial), fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation (difuncional)
- 10 • EX201: resina epoxi de éter glicidílico, EX-201 (nombre comercial), fabricada por Nagase Chemtex Corporation (difuncional)
- jER604: resina epoxi de glicidilamina, jER604 (nombre comercial), fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation (tetrafuncional)
- MY0600: resina epoxi de glicidilamina, Araldite MY0600 (nombre comercial), fabricada por Huntsman Advanced Materials KK
- 15 • 3,4'-TGDDE: Tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (sintetizado mediante el método descrito a continuación)

(Síntesis de 3,4'-TGDDE)

20 **[0189]** En un matraz de cuatro bocas equipado con un termómetro, se cargaron 1.146,2 g (12,0 mol) de epiclorhidrina en un embudo de goteo, un condensador y un agitador, y se aumentó la temperatura en el matraz a 70 °C mientras se purgaba el matraz con nitrógeno, y se cargaron 200,2 g (1,0 mol) Se añadió gota a gota a la epiclorhidrina durante 4 horas una cantidad de éter 3,4'-diaminodifenílico disuelto en 1.000 g de etanol. La mezcla resultante se agitó durante otras 6 horas para completar la reacción de adición, obteniendo N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxi-3-cloropropil)-3,4'-diaminodifenil éter. Posteriormente, la temperatura del matraz se redujo a 25 °C y se añadieron gota a gota 480,0 g (6,0 mol) de una solución acuosa de NaOH al 48 % a la mezcla del matraz durante 2 horas, y la mezcla resultante se agitó durante otra hora. hora. 25 Una vez completada la reacción de ciclación, se eliminó el etanol por destilación y el residuo resultante se extrajo con 400 g de tolueno y se lavó dos veces con una solución acuosa al 5% de cloruro sódico. Se eliminaron el tolueno y la epiclorhidrina de la capa orgánica a presión reducida para obtener 361,7 g (rendimiento: 85,2%) de un líquido viscoso marrón. El 3,4'-TGDDE, que es un producto principal, tenía una pureza del 84 % (% del área de HPLC).

30

(Agente de curado)

[0190]

- 35 • 4,4'-DDS: Agente de curado de amina aromática, 4,4'-diaminodifenil sulfona, SEIKACURE S (nombre comercial), fabricado por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.

(Resina termoplástica de resina soluble en epoxi)

40 **[0191]**

- PES: poliéter sulfona, PES-5003P (nombre comercial), fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; diámetro medio de partícula: 20 µm

45 (Partículas de resina termoplástica insoluble en resina epoxi)

[0192]

- 50 • PA12: partículas de resina de poliamida 12 (VESTSINT2158; diámetro medio de partícula: 20 µm; fabricado por Daicel-Evonik Ltd.)
- PA1010: partículas de resina de poliamida 1010 (VESTSINT9158; diámetro medio de partícula: 20 µm; fabricado por Daicel-Evonik Ltd.)

[Ejemplo 11]

55

[0193] Se preparó un preimpregnado utilizando la fibra de carbono obtenida en el Ejemplo 3 y una composición de resina epoxi obtenida mezclando los compuestos mencionados anteriormente. resinas en la proporción que se muestra en la Tabla 5.

60

[0194] Se proporcionó poliéter sulfona y una resina epoxi en la proporción que se muestra en la Tabla 5, y la mitad de poliéter sulfona se añadió a la resina epoxídica y la mezcla resultante se agitó utilizando un mezclador planetario a 120°C durante 60 minutos para disolver la poliéter sulfona en la resina epoxídica. A continuación, se bajó la temperatura a 80°C y se añadieron la mitad restante de poliéter sulfona, un agente de curado y partículas de resina termoplástica insolubles en resina epoxi y la mezcla resultante se mezcló durante 30 minutos para preparar una composición de resina epoxi. Las viscosidades de la resina epoxi obtenida a 80 °C y a 120 °C se muestran en la Tabla 5.

65

[0195] Usando la composición de resina epoxi obtenida, se preparó un preimpregnado unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 9.

[Ejemplo 13]

[0196] Se preparó un preimpregnado unidireccional sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 12 excepto que se usó la fibra de carbono obtenida en el Ejemplo 7.

[0197] Con respecto a los preimpregnados unidireccionales obtenidos en los Ejemplos 8 a 13, se evaluaron la absorción de agua y la tenacidad a la fractura interlaminar (Glc) de acuerdo con los métodos descritos a continuación. Todos los preimpregnados de los Ejemplos 8 a 13 que utilizan la fibra de carbono de la invención eran preimpregnados que tenían una baja absorción de agua, independientemente de la viscosidad de la composición de resina epoxi utilizada, y que tenían el sustrato de fibra de carbono bien impregnado con la composición de resina epoxi. Además, en todos los Ejemplos, se obtuvo un material compuesto de fibra de carbono que tenía una tenacidad a la fractura interlaminar satisfactoriamente excelente.

[0198] Particularmente, en los Ejemplos 11 a 13 usando la composición de resina epoxi que contiene las partículas de resina termoplástica insoluble en una cantidad de 10% en masa o más, aunque la composición de resina epoxi tenía una viscosidad de resina tan alta como más de 10 Pa·seg. en el momento de la impregnación, el preimpregnado estaba bien impregnado con la resina incluso a una temperatura de impregnación relativamente baja en virtud del uso de la fibra de carbono de la invención, de modo que un material compuesto de fibra de carbono que tiene una tenacidad a la fractura interlaminar muy excelente de más de 450 Se obtuvieron J/m².

<Absorción de agua>

[0199] Las propiedades de impregnación de un sustrato de fibra con una resina se evaluaron en términos de absorción de agua de un preimpregnado. Cuanto menor sea la absorción de agua obtenida del preimpregnado, más excelentes serán las propiedades de impregnación con la resina.

[0200] El preimpregnado obtenido se cortó en un cuadrado que tenía un lado de 100 mm y se midió la masa (W₁) del preimpregnado cuadrado. A continuación, en un desecador, el preimpregnado se colocó en agua. La presión en el desecador se redujo a 10 kPa o menos para reemplazar el aire dentro del preimpregnado por agua. El preimpregnado se retiró del agua, y se limpió el agua de la superficie del preimpregnado, y se midió la masa (W₂) del preimpregnado resultante. A partir de estos valores medidos, se determinó la absorción de agua haciendo un cálculo utilizando la fórmula siguiente. La absorción de agua es preferiblemente de 50 o menos.

$$\text{Absorción de agua (\%)} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

W₁: Masa del preimpregnado (g)

W₂: Masa del preimpregnado después de absorber agua (g)

<Resistencia a la fractura interlaminar modo I (Glc)>

[0201] El preimpregnado unidireccional se cortó en cuadrados con un lado de 360 mm, y luego se laminaron para preparar dos laminados en los que se laminaron 10 capas en la dirección 0°. Para generar una fisura inicial, se dispuso una hoja de liberación entre los dos laminados, y se combinaron para obtener un laminado preimpregnado que tiene una construcción de laminado [0]₂₀. Usando un método general de moldeo en autoclave al vacío, el laminado se sometió a moldeo en condiciones a una presión de 0,59 MPa y a 180°C durante 2 horas. El material moldeado obtenido (material compuesto reforzado con fibra) se cortó en un tamaño que tenía un ancho de 12,7 mm³ y una longitud de 304,8 mm, obteniendo una muestra de prueba para la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (Glc).

[0202] Como método de prueba para Glc, utilizando un método de prueba de tenacidad a la fractura interlaminar de viga en voladizo doble (método DCB), se realizó una prueba en la que se generó una grieta previa (grieta inicial) a 12,7 mm del extremo de la hoja de liberación, y luego se hizo que la grieta se propagara aún más. En un momento en el que la longitud de propagación de la fisura desde el final de la prefisura alcanzó los 127 mm, se completó la prueba. La velocidad de la cruceta del probador de tracción del espécimen de prueba fue de 12,7 mm/minuto, y la medición se realizó en n = 5.

[0203] La longitud de propagación de grietas se midió desde ambas caras del borde del espécimen de prueba usando un microscopio, y, midiendo una carga y un desplazamiento de apertura de grieta, se calculó un Glc por un método de integración.

[Ejemplo Comparativo 11]

[0204] Se preparó un preimpregnado sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que se usó la fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 3. El preimpregnado obtenido en el ejemplo comparativo 11 se

impregnó con la misma composición de resina epoxi en las mismas condiciones que en el ejemplo 8, pero era un preimpregnado que tiene una alta absorción de agua, en comparación con el preimpregnado del ejemplo 8 que utiliza la fibra de carbono de la invención, y que no se impregna satisfactoriamente con la resina. Además, la tenacidad a la fractura interlaminar fue baja e insatisfactoria, en comparación con la del Ejemplo 8.

[Ejemplo Comparativo 12]

[0205] Se preparó un preimpregnado sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que la fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 3 se utilizó. El preimpregnado obtenido en el ejemplo comparativo 12 se impregnó con la misma composición de resina epoxi en las mismas condiciones que en el ejemplo 10, pero era un preimpregnado que tiene una absorción de agua muy alta, en comparación con el preimpregnado del ejemplo 10 que usa la fibra de carbono del invención, y que no se impregna satisfactoriamente con la resina. Además, la tenacidad a la fractura interlaminar fue baja e insatisfactoria, en comparación con la del Ejemplo 10.

[Ejemplo Comparativo 13]

[0206] Se preparó un preimpregnado sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 12 excepto que la fibra de carbono obtenida en el Ejemplo Comparativo 3 se utilizó. El preimpregnado obtenido en el ejemplo comparativo 13 se impregnó con la misma composición de resina epoxi en las mismas condiciones que en el Ejemplo 12, pero era un preimpregnado que tiene una absorción de agua extremadamente alta, en comparación con el preimpregnado del ejemplo 12 que usa la fibra de carbono del invención, y que no se impregna satisfactoriamente con la resina.

[0207] Para mejorar las propiedades de impregnación con la resina, las condiciones de impregnación se cambiaron a condiciones a una temperatura de impregnación de 150 °C y a una presión de 0,2 MPa, y se realizaron además calentamiento y prensado en tales condiciones para intentar la preparación de un preimpregnado unidireccional. Como resultado, se pudo obtener un preimpregnado con una absorción de agua del 4,5%, pero la temperatura de impregnación era demasiado alta y, por lo tanto, el preimpregnado obtenido era un preimpregnado con propiedades de drapeado tan bajas que las propiedades de manipulación eran malas. Además, el material compuesto que usaba el preimpregnado obtenido en condiciones a una temperatura de impregnación de 150 °C tenía una tenacidad a la fractura interlaminar de 507 J/m², que es 100 J/m² o más inferior que la del Ejemplo 12 usando la misma composición de resina.

[Tabla 6]

			Ejemplo comparativo 11	Ejemplo Comparativo 12	Ejemplo comparativo 13
Fibra de carbon			Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 3
Componente de resina	JER828	% en peso	38	35	-
	EX201	% en peso	-	-	8
	JER604	% en peso	25	24	-
	MY0600	% en peso	-	-	15
	34TGDDE	% en peso	-	-	26
	PSA	% en peso	8	12	15
	44DDS	% en peso	22	21	22
	PA12	% en peso	7	-	14
	PA1010	% en peso	-	8	-
Viscosidad de la resina (80°C)		Pa·seg	18	62	381
Viscosidad de la resina (120°C)		Pa·seg	1,6	2,9	33,3
Temperatura de impregnación		°C	120	130	135
Absorción de agua		%	5,5	8,5	15
Glc		J/m ²	365	383	-

REIVINDICACIONES

1. Una fibra de carbono que satisface simultáneamente la fórmula 1 y la fórmula 2 siguientes:

$$\text{Fórmula 1: } L_c/d \leq 3$$

$$\text{Fórmula 2: } TS \times d \times L_c > 6,0 \times 10^5$$

en donde:

L_c es un tamaño de cristalito de rayos X (Å),

d es un diámetro de filamento (μm), y

TS es una resistencia a la tracción del hilo (MPa)

en donde el tamaño de los cristales de rayos X de la fibra de carbono es de 19 a 21 Å, en donde la resistencia a la tracción del hilo de la fibra de carbono es de 4.700 MPa o más;

en donde la medición del diámetro del filamento se realiza de acuerdo con el método descrito en la Norma Industrial Japonesa JIS R 7607; en donde el tamaño de cristalito de rayos X L_c se determina haciendo un cálculo usando la siguiente fórmula:

$$\text{Tamaño de cristalito } L_c \text{ (nm)} = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$$

λ : una longitud de onda de los rayos X,

β : un ancho de banda medio, y

θ : un ángulo de difracción.

2. La fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, que además satisface la siguiente fórmula 3:

$$\text{Fórmula 3: } TS \times d \times TM > 9,5 \times 10^6$$

en donde:

TS es la resistencia a la tracción del hilo (MPa),

d es el diámetro del filamento (μm), y

TM es el módulo de tracción del hilo (GPa).

3. Un método para producir una fibra de carbono, comprendiendo el método las etapas de:

impartir una resistencia a la llama a un haz de fibras precursoras de acrilonitrilo para obtener una fibra oxidada que tiene una densidad de fibra de 1,34 a 1,38 g/cm³ (etapa de oxidación); y

someter la fibra oxidada a un tratamiento de carbonización en atmósfera inerte en un primer horno de carbonización, y luego sometiendo adicionalmente la fibra resultante a un tratamiento de carbonización en una atmósfera inerte en un segundo horno de carbonización mientras se aplica una tensión de 160 a 250 mg/dtex a la fibra (etapa de carbonización),

en donde, en la etapa de carbonización, el gradiente de temperatura es de 300 a 600°C/min y la cantidad integral de calor entregada a la fibra oxidada es de 80 a 105 J·h/g.

4. El método para producir una fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el haz de fibras precursoras de acrilonitrilo tiene un diámetro de filamento de 10 a 14 μm .

5. Un preimpregnado que se obtiene impregnando la fibra de carbono según la reivindicación 1 o 2 con una resina matriz, en el que se utiliza una resina epoxi como resina matriz.

6. Un material compuesto reforzado con fibras que comprende la fibra de carbono según la reivindicación 1 o 2 y una resina de matriz, en el que se usa una resina epoxi como resina de matriz.