

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 016**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2019 PCT/JP2019/034369**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2020 WO20050200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2019 E 19856811 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024 EP 3848405**

54 Título: **Compuesto para el moldeo de láminas y material compuesto reforzado con fibra**

30 Prioridad:

05.09.2018 JP 2018165832

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

03.06.2024

73 Titular/es:

**mitsubishi chemical corporation (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome,
Chiyoda-kuTokyo 100-8251, JP**

72 Inventor/es:

**oota, akira y
ogasawara, hayato**

74 Agente/Representante:

bertrán valls, silvia

ES 2 971 016 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

Compuesto para el moldeo de láminas y material compuesto reforzado con fibra

5 **[Campo técnico]**

La presente invención se refiere a un compuesto para el moldeo de láminas y a un material compuesto reforzado con fibra.

10 Se reivindica prioridad de la solicitud de patente japonesa n. ° 2018-165832, presentada el 5 de septiembre de 2018.

[Antecedentes de la técnica]

15 Debido a sus excelentes características mecánicas, y similares, se usa ampliamente un material compuesto reforzado con fibra formado por fibra de refuerzo que incluye fibra de carbono y una resina de matriz para aviones, automóviles y usos industriales. En los últimos años, a medida que ha aumentado el uso del material compuesto reforzado con fibra, también se ha ampliado su ámbito de aplicación.

20 Es necesario que una resina de matriz como el material compuesto reforzado con fibra exprese altas características mecánicas incluso en un entorno de alta temperatura. Además, una resina de matriz de un material de moldeo (compuesto para el moldeo de láminas (más adelante en el presente documento, también descrito como el SMC), material preimpregnado o similar) usado para fabricar el material compuesto reforzado con fibra debe tener excelentes propiedades de moldeo.

25 Como resina de matriz de un material de moldeo, se usa frecuentemente una composición de resina que contiene una resina termoendurecible, con la que se impregna de manera excelente la fibra de refuerzo y que expresa una excelente resistencia al calor después del curado. Como resina termoendurecible, se usan una resina de fenol, una resina de melamina, una resina de bismaleimida, una resina de poliéster insaturado, una resina epoxídica, y similares.

30 Entre estas, la composición de resina epoxídica es adecuada como resina de matriz porque esta resina tiene excelentes propiedades de moldeo, expresa una excelente resistencia al calor después del curado y permite que un material compuesto reforzado con fibra preparado usando la composición de resina epoxídica presente altas características mecánicas.

35 El método para fabricar un material compuesto reforzado con fibra moldeando un material de moldeo incluye un método de moldeo en autoclave, un método de moldeo por devanado de filamentos, un método de moldeo por inyección de resina, un método de moldeo por inyección de resina a vacío, un método de moldeo a presión, y similares. Entre estos, el método de moldeo a presión tiene una demanda creciente porque este método tiene una alta productividad y facilita la obtención de un material compuesto reforzado con fibra excelente en cuanto a diseño.

40 Como material de moldeo usado en el método de moldeo a presión, está usándose activamente el SMC constituido por fibra corta de refuerzo y una resina de matriz, porque este material hace posible fabricar un material compuesto reforzado con fibra que tiene una conformación complicada y produce un material compuesto reforzado con fibra óptimo para un elemento estructural.

45 Para la resina de matriz usada en el SMC, se requieren las siguientes características.

50 Para garantizar que la fibra de carbono se impregne con la resina de matriz durante la fabricación del SMC, la resina de matriz del SMC debe tener una viscosidad extremadamente baja durante la fabricación del SMC.

55 Para garantizar la capacidad de manipulación del SMC durante el moldeo a presión, la resina de matriz del SMC debe estar en una fase B (un estado en el que la resina de matriz se espesa mediante semicurado y puede fluidizarse mediante calentamiento) espesándose de manera apropiada y tener una pegajosidad (adhesividad sensible a la presión) y propiedades de capacidad de amoldarse (flexibilidad) apropiadas.

Para garantizar la fluidez de la resina de matriz durante el moldeo a presión, la resina de matriz del SMC debe mantenerse en la fase B durante un largo periodo de tiempo (estabilidad de la fase B).

60 Para moldear el SMC en un corto periodo de tiempo a alta temperatura mediante el método de moldeo a presión, la resina de matriz del SMC debe curarse en un corto periodo de tiempo y tener una alta resistencia al calor después del curado.

65 Para acortar tanto como sea posible el tiempo requerido para una operación de desmoldeo o desbarbado después del moldeo a presión, la cantidad de rebabas formadas después del moldeo de la resina de matriz del SMC debe ser pequeña, y el SMC debe presentar la misma o mayor rigidez frente a la temperatura del molde.

Para obtener un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tenga altas características mecánicas y alta resistencia al calor, es necesario que el SMC presente altas características mecánicas y alta resistencia al calor después del curado de la resina de matriz del SMC.

5 Aunque la composición de resina epoxídica forma un producto curado que tiene características mecánicas y resistencia al calor excelentes, es difícil que la composición de resina epoxídica satisfaga tanto las propiedades de curado rápido como la estabilidad de la fase B.

10 Es decir, un agente de curado que cura la resina epoxídica en un corto periodo de tiempo hace que la reacción de curado avance rápidamente a temperatura ambiente, la composición de resina epoxídica no puede mantenerse en una fase B durante un largo periodo de tiempo. Por el contrario, con un agente de curado que pueda mantener la composición de resina epoxídica en una fase B durante un largo periodo de tiempo, es difícil curar la resina epoxídica en un corto periodo de tiempo.

15 Por tanto, como resina de matriz del SMC, se usa generalmente una composición de resina termoendurecible obtenida diluyendo una resina de poliéster insaturado o una resina de éster vinílico con estireno. Sin embargo, la composición de resina termoendurecible que contiene la resina de poliéster insaturado o la resina de éster vinílico provoca una grave contracción por curado. Además, un producto moldeado obtenido a partir de esta composición contiene grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles. Por tanto, es necesario epoxidar la resina de matriz. En comparación con la composición de resina termoendurecible obtenida diluyendo la resina de poliéster insaturado o la resina de éster vinílico con estireno, la composición de resina epoxídica provoca menos contracción por curado. Además, un producto moldeado obtenido a partir de la composición de resina epoxídica contiene sólo trazas de compuestos orgánicos volátiles.

25 Como composición de resina epoxídica usada en el SMC, se sugieren las siguientes composiciones.

(1) Composición de resina que contiene una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo, polioliol y un compuesto de poliisocianato (documento de patentes 1).

30 (2) Composición de resina que contiene una resina epoxídica, polioliol, un compuesto de poliisocianato, diciandiamida y un compuesto de imidazol específico (documento de patentes 2).

35 (3) Composición de resina que contiene una resina epoxídica, un compuesto de aminoalquilimidazol y un compuesto de diazabicycloalquileo (documento de patentes 3).

Como composiciones de resina epoxídica usadas en adhesivos, se sugieren las siguientes composiciones.

40 (4) Adhesivo líquido que contiene una resina epoxídica, un agente de curado activado a una temperatura de 20 °C a 100 °C y un agente de curado activado a una temperatura de 100 °C a 200 °C (documento de patentes 4).

45 (5) Adhesivo de fusión en caliente reactivo que contiene una resina epoxídica que permanece en estado sólido a temperatura ambiente, una resina epoxídica que permanece en estado líquido a temperatura ambiente, polioxipropileno lineal terminado en grupo amino y un agente de curado latente (diciandiamida) (documento de patentes 5).

Como composiciones de resina epoxídica usadas en materiales preimpregnados, se sugieren las siguientes composiciones.

50 (6) Composición de resina para impregnación que contiene una resina epoxídica, un agente de curado latente, una resina que tiene un grupo insaturado polimerizable y un iniciador de la polimerización (documento de patentes 6).

(7) Composición de resina epoxídica que contiene una resina epoxídica, un anhídrido de ácido y una sal de ácido de Lewis (complejo de tricloruro de boro y amina) (documentos de patentes 7 a 9).

55 Como composición de resina epoxídica capaz de permanecer en la fase B de manera estable, se sugiere la siguiente composición.

60 (8) Composición de resina que contiene una resina epoxídica y 2,5-dimetil-2,5-hexametilendiamina como agente de curado y menciendiamina (documento no de patentes 1).

Además, el documento de patentes 10 se refiere a un material de moldeo que incluye una resina epoxídica, un agente de curado de resina epoxídica, un compuesto que tiene un parámetro de solubilidad de 11,2 o menos y un punto de fusión de 115 °C o menor, y una fibra de refuerzo.

65 El documento de patentes 11 se refiere a un compuesto para el moldeo de láminas que es un material espesado de

una composición de resina epoxídica, que incluye un componente (A), un componente (B) y un componente (C), en el que el componente (A) es una resina epoxídica que permanece en estado líquido a 25 °C, el componente (B) es un anhídrido de ácido, el componente (C) es un agente de curado de resina epoxídica, y en el material espesado, al menos algunos de los grupos epoxi del componente (A) y al menos algunos de los grupos carboxilo derivados del componente (B) forman éster.

El documento de patentes 12 describe una composición de resina epoxídica de dos partes para materiales compuestos reforzados con fibra que comprende los componentes (A) a (D), siendo el componente (D) líquido a temperatura ambiente o un sólido que tiene un punto de fusión de 130 °C o menos, en el que (A) es una resina epoxídica, (B) es un anhídrido de ácido, (C) es un compuesto que tiene un promedio de 2,5 o más estructuras de hidroxifenilo en cada molécula, y (D) es un compuesto orgánico de fósforo o un derivado de imidazol. .

El documento de patentes 13 se refiere a un material compuesto reforzado con fibra que comprende un producto curado de resina epoxídica obtenido curando una composición de resina epoxídica y una fibra de refuerzo, en el que la composición de resina epoxídica comprende una resina epoxídica (A) y un agente de curado (B); del 10 al 80 % en masa del agente de curado (B) es 1,2-anhídrido del ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico; y la fibra de refuerzo comprende una o más seleccionadas del grupo que consiste en una fibra de carbono, una fibra de aramida y una fibra de boro.

El documento de patentes 14 describe una composición de resina epoxídica que comprende una resina epoxídica, un agente de curado, un catalizador de curado, un agente espumante y un pigmento, y al menos el 40 % en peso de una resina epoxídica líquida con respecto a la cantidad total de la misma, y un total del 30 al 40 de un anhídrido de ácido y una fenol-novolaca como agente de curado, en el que el contenido de anhídrido de ácido y fenol-novolaca es de 8:2 a 6:4 en peso.

[Lista de referencias]

[Bibliografía de patentes]

[Documento de patentes 1] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º S58-191723

[Documento de patentes 2] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º H04-88011

[Documento de patentes 3] Publicación internacional PCT n.º WO 2008/77836

[Documento de patentes 4] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º H02-88684

[Documento de patentes 5] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º H02-88685

[Documento de patentes 6] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º H02-286722

[Documento de patentes 7] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º 2004-189811

[Documento de patentes 8] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º 2004-43769

[Documento de patentes 9] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º 2001-354788

[Documento de patentes 10] Documento EP 3 632 982 A1

[Documento de patentes 11] Documento EP 3 611 219 A1

[Documento de patentes 12] Documento EP 2 774 939 A1

[Documento de patentes 13] Documento EP 3 133 108 A1

[Documento de patentes 14] Documento JP 2002 012649

[Bibliografía no de patentes]

[Documento no de patentes 1]

Masaki Shimbo, "Epoxy Resin Handbook", Nikkan Kogyo Shimbun, 25 de diciembre de 1987 (Showa 62), págs. 155-156

[Sumario de la invención]

[Problema técnico]

5 Las composiciones de resina descritas en los documentos (1) y (2) aprovechan una reacción de uretanación. Por consiguiente debido a la influencia de la humedad en las composiciones de resina, la velocidad de reacción de espesamiento y el estado de la fase B cambian significativamente. Por tanto, es difícil garantizar la capacidad de manipulación del SMC y la estabilidad de la fase B.

10 Aunque la composición de resina descrita en el documento (3) tiene propiedades de curado rápido, la estabilidad en almacenamiento de la composición es escasa. Por tanto, es difícil garantizar la capacidad de manipulación del SMC y la estabilidad de la fase B.

15 El adhesivo líquido descrito en el documento (4) usa un agente de curado (poliamina, mercaptano, isocianato, imidazol, poliamida, poli(sulfuro de fenileno), un complejo de BF₃, cetimina, o similar) activado a una temperatura de 20 °C a 100 °C. Por consiguiente, este adhesivo se gelifica mediante una reacción de curado como primera fase. Por tanto, este adhesivo presenta una baja fluidez antes del curado como segunda fase y no aumenta de volumen fácilmente y, por consiguiente, no puede usarse como resina de matriz del SMC.

20 El adhesivo de fusión en caliente reactivo descrito en el documento (5) tiene una alta viscosidad y la fibra de refuerzo no puede impregnarse favorablemente con el adhesivo. Por consiguiente el adhesivo no puede usarse como resina de matriz del SMC.

25 El documento de patentes 5 describe que cuando se fabrica un material preimpregnado usando la composición de resina para impregnación descrita en el documento (6), se incorpora un disolvente a la composición de resina para impregnación y se realiza calentamiento de modo que se elimina el disolvente y avanza parcialmente una reacción de curado. Con este método, se elimina fácilmente el disolvente. Por tanto, este método es aplicable a la fabricación de material preimpregnado delgado en el que la variación de temperatura resultante del grosor durante el calentamiento y el enfriamiento es pequeña. Sin embargo, en una lámina gruesa como la del SMC, es difícil eliminar el disolvente y se produce una gran variación de temperatura. Por tanto, se obtiene un producto defectuoso en el que la condición de la superficie se vuelve diferente de la condición interior después de permanecer en la fase B.

30 La composición de resina epoxídica descrita en el documento (7) consume mucho tiempo hasta permanecer en la fase B a temperatura ambiente (23 °C). Además, después de la fase B a temperatura ambiente, la composición tiene una baja viscosidad y una pegajosidad extremadamente fuerte. Por tanto, esta composición no es adecuada para el SMC.

35 La composición de resina descrita en el documento (8) contiene 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina. Por tanto, el tiempo útil de empleo de la composición es corto. Además, debido a que esta composición de resina contiene mecendiamina, sus propiedades de curado son insuficientes. Por consiguiente, esta composición no es adecuada para una resina de matriz del SMC.

40 Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto para el moldeo de láminas que pueda inhibir la formación de rebabas durante el moldeo a presión, permita que una resina de matriz presente una fluidez excelente y propiedades de curado rápido excelentes durante el moldeo a presión, y haga posible obtener un compuesto reforzado con fibra excelente en cuanto a las propiedades de desmoldeo, características mecánicas y resistencia al calor. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto reforzado con fibra excelente en cuanto a las propiedades de desmoldeo, características mecánicas y resistencia al calor.

[Solución al problema]

50 Como resultado de estudios intensivos, los inventores de la presente invención han descubierto que el tiempo de gelificación y la temperatura al inicio de la reacción de curado de una composición de resina epoxídica tienen una relación causal con la formación de rebabas durante el moldeo de un compuesto para el moldeo de láminas. Los inventores también han descubierto que los objetos anteriores pueden lograrse controlando el tiempo de gelificación y la temperatura al inicio de la reacción de curado de la composición de resina epoxídica. Basándose en el hallazgo, los inventores han llevado a cabo la presente invención.

La presente invención tiene los siguientes aspectos.

60 [1] Un compuesto para el moldeo de láminas que contiene una composición de resina epoxídica y fibra de refuerzo, en el que la composición de resina epoxídica es una composición preparada a partir de los siguientes componente (A), componente (B), componente (C) y componente (D).

65 Componente (A): una resina epoxídica que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm.

Componente (B): un anhídrido de ácido que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm.

Componente (C): un agente de curado que tiene un punto de fusión de 40 °C o mayor y menor de 180 °C,

Componente (D): un agente de curado que tiene un punto de fusión de 180 °C a 300 °C.

5 [2] El compuesto para el moldeo de láminas según la reivindicación 1,
en el que el componente (D) es al menos un compuesto seleccionado de compuestos basados en dicianidamida e imidazol.

10 [3] El compuesto para el moldeo de láminas según las reivindicaciones 1 ó 2,
en el que el componente (C) comprende un agente de curado que tiene un punto de fusión de 40 °C o mayor y 120 °C o menor.

15 [4] El compuesto para el moldeo de láminas según uno cualquiera de los puntos [1] a [3], en el que el componente (B) contiene de 0,1 a 0,5 equivalentes de grupos anhídrido de ácido con respecto a 1 equivalente de grupos epoxi contenidos en la composición de resina epoxídica.

20 [5] El compuesto para el moldeo de láminas descrito en uno cualquiera de los puntos [1] a [4], en el que la composición de resina epoxídica contiene del 1 al 30 % en masa del componente (B) y del 1 al 10 % en masa del componente (C) con respecto a la masa total de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica.

25 [6] El compuesto para el moldeo de láminas según uno cualquiera de los puntos [1] a [5], en el que la composición de resina epoxídica contiene del 0,1 al 10 % en masa del componente (D) con respecto a la masa total de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica.

30 [7] El compuesto para el moldeo de láminas descrito en uno cualquiera de los puntos [1] a [6], en el que el componente (A) comprende una resina epoxídica basada en glicidilamina, y el contenido de la resina epoxídica basada en glicidilamina contenida en el componente (A) es del 1 % al 30 % en masa con respecto a la masa total (100 % en masa) del componente (A).

35 [8] El compuesto para el moldeo de láminas descrito en uno cualquiera de los puntos [1] a [7], en el que la composición de resina epoxídica está espesada.

[9] El compuesto para el moldeo de láminas según uno cualquiera de los puntos [1] a [8],
40 en el que la viscosidad de la composición de resina epoxídica que se mide tal como se describe a continuación a 30 °C, 30 minutos después de la preparación es de 0,5 a 15 Pa.s.

[10] El compuesto para el moldeo de láminas descrito en uno cualquiera de los puntos [1] a [9], en el que la viscosidad de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado es de 0,4 a 100 Pa.s, en el que se mide la viscosidad tal como se describe a continuación.

45 [11] Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que comprende la etapa de moldear a presión el compuesto para el moldeo de láminas descrito en uno cualquiera de los puntos [1] a [10].

50 [12] Un método de producción del compuesto para el moldeo de láminas de los puntos [1] a [10], comprendiendo el método preparar una composición de resina epoxídica e impregnar fibra de refuerzo con la composición de resina epoxídica,

en el que la composición de resina epoxídica es una composición preparada a partir de los siguientes componente (A), componente (B), componente (C) y componente (D):

55 Componente (A): una resina epoxídica que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm,

Componente (B): un anhídrido de ácido que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm,

60 Componente (C): un agente de curado que tiene un punto de fusión de 40 °C o mayor y menor de 180 °C, y

Componente (D): un agente de curado que tiene un punto de fusión de 180 °C a 300 °C.

65 [13] El método según el punto [12],

en el que el componente (D) es al menos un compuesto seleccionado de compuestos basados en diciandiamida e imidazol.

5 [14] El método según los puntos [12] o [13],

en el que el componente (C) comprende un agente de curado que tiene un punto de fusión de 40 °C o mayor y 120 °C o menor.

10 [15] El método según uno cualquiera de los puntos [12] a [14],

en el que el componente (B) contiene de 0,1 a 0,5 equivalentes de grupos anhídrido de ácido con respecto a 1 equivalente de grupos epoxi contenidos en la composición de resina epoxídica.

15 [16] El método según uno cualquiera de los puntos [12] a [15],

en el que la composición de resina epoxídica contiene del 1 al 30 % en masa del componente (B) y del 1 al 10 % en masa del componente (C) con respecto a la masa total de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica.

20 [17] El método según uno cualquiera de los puntos [12] a [16],

en el que la composición de resina epoxídica contiene del 0,1 al 10 % en masa del componente (D) con respecto a la masa total de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica.

25 [18] El método según uno cualquiera de los puntos [12] a [17],

en el que el componente (A) comprende una resina epoxídica basada en glicidilamina en una cantidad del 1 % al 30 % en masa.

30 [19] El método según uno cualquiera de los puntos [12] a [18], comprendiendo además el método espesar la composición de resina epoxídica después de la impregnación.

[Efectos ventajosos de la invención]

35 El compuesto para el moldeo de láminas de la presente invención puede inhibir la formación de rebabas durante el moldeo a presión, permite que una resina de matriz presente una fluidez excelente y propiedades de curado rápido excelente durante el moldeo a presión, y hace posible obtener un material compuesto reforzado con fibra excelente cuanto a las propiedades de desmoldeo, características mecánicas y resistencia al calor.

40 Además, el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención es un producto moldeado a presión del compuesto para el moldeo de láminas de la presente invención y tiene propiedades de desmoldeo, características mecánicas y resistencia al calor excelentes.

[Descripción de realizaciones]

45 Las siguientes definiciones de términos se aplican a la presente memoria descriptiva y reivindicaciones.

50 "Permanecer en estado líquido a 25 °C" significa que una sustancia permanece en estado líquido en condiciones de 25 °C y 1 atm.

"Permanecer en estado sólido a 25 °C" significa que una sustancia permanece en estado sólido en condiciones de 25 °C y 1 atm.

55 "Resina epoxídica" es un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi en una molécula.

"Grupo anhídrido de ácido" es un grupo que tiene una estructura en la que se elimina una molécula de agua de dos grupos ácidos (grupos carboxilo, y similares).

60 "Anhídrido de ácido" es un compuesto que tiene un grupo anhídrido de ácido.

"Anhídrido ftálico hidrogenado" es un compuesto en el que una parte o la totalidad de los enlaces de carbono insaturados en un anillo de benceno de anhídrido ftálico están sustituidos por un enlace de carbono saturado.

65 "Producto espesado" es una composición de resina epoxídica en fase B obtenida preparando una composición de resina epoxídica mezclando entre sí los componentes que van a incorporarse a la composición de resina epoxídica y

dejando en reposo la composición de resina epoxídica en un entorno de 23 °C durante de 7 a 14 días desde inmediatamente después de la preparación.

5 El "compuesto para el moldeo de láminas (el SMC)" es un material de moldeo en forma de láminas que contiene fibra de refuerzo corta y una resina termoendurecible.

10 "Viscosidad" es un valor medido usando un reómetro en condiciones de modo de medición: tensión constante, tensión: 300 Pa, frecuencia: 1,59 Hz, diámetro de placa: 25 mm, tipo de placa: placas paralelas y hueco entre placas: 0,5 mm.

"Rebaba" significa una porción innecesaria formada en el extremo de un producto moldeado (producto moldeado a presión del SMC) debido al flujo hacia fuera de una composición de resina epoxídica hacia un hueco entre las hileras de moldeo superior e inferior, seguido de una solidificación durante un moldeo a presión del SMC.

15 "Temperatura ambiente" significa 25 °C.

"A" usado para describir un intervalo de valores numéricos significa que el intervalo incluye los valores numéricos enumerados antes y después de "a" como límite superior y límite inferior.

20 [Compuesto para el moldeo de láminas]

El compuesto para el moldeo de láminas de la presente invención contiene una composición de resina epoxídica y fibra de refuerzo.

25 <Composición de resina epoxídica>

30 La composición de resina epoxídica contenida en el SMC de la presente invención es una composición preparada a partir de un componente (A): una resina epoxídica que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm, un componente (B): un anhídrido de ácido que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm, un componente (C): un agente de curado que tiene un punto de fusión de 40 °C o mayor y menor de 180 °C, y un componente (D): un agente de curado que tiene un punto de fusión de 180 °C a 300 °C.

35 Debido a la interacción del componente (B) y el componente (A), se forma un enlace éster en la composición de resina epoxídica. Inmediatamente después de prepararse, la composición de resina epoxídica puede espesarse mediante el producto de reacción de la resina epoxídica y el anhídrido de ácido. El producto espesado que contiene el producto de reacción de la resina epoxídica y el anhídrido de ácido puede ser una resina de matriz del SMC de la presente invención. Alternativamente, la resina de matriz de la presente invención puede contener el producto de reacción de la resina epoxídica y el anhídrido de ácido.

40 Se prefiere que la composición de resina epoxídica contenida en el SMC de la presente invención sea un producto espesado de la composición de resina epoxídica, porque entonces la productividad y capacidad de manipulación del SMC pueden satisfacerse simultáneamente, la estabilidad de la fase B del SMC tiende a mejorarse adicionalmente (es decir, el SMC puede mantenerse en una fase B durante un largo periodo de tiempo), la viscosidad del SMC cambia poco a lo largo del tiempo y la estabilidad en almacenamiento del SMC tiende a ser excelente.

45 El tiempo de gelificación de la composición de resina epoxídica a 140 °C es de 30 a 140 segundos, preferiblemente de 40 a 120 segundos, y más preferiblemente de 50 a 85 segundos.

50 Cuando el tiempo de gelificación a 140 °C es de 30 segundos o más, preferiblemente 40 segundos o más, y más preferiblemente 50 segundos o más, durante el moldeo a presión del SMC, se mejora la fluidez de la resina de matriz. Cuando el tiempo de gelificación a 140 °C es de 140 segundos o menor, preferiblemente 120 segundos o menor, más preferiblemente 85 segundos o menor, durante el moldeo a presión del SMC, puede inhibirse la formación de rebabas, la operación de desmoldeo no lleva mucho tiempo, y puede mantenerse la productividad. Además, cuando el tiempo de gelificación a 140 °C está dentro del intervalo anterior, durante el moldeo a presión del SMC, la resina de matriz presenta propiedades de curado rápido excelentes.

55 El tiempo de gelificación de la composición de resina epoxídica puede ajustarse mediante la formulación de la composición de resina epoxídica.

60 El tiempo de gelificación de la composición de resina epoxídica es un valor medido tal como sigue.

65 Es decir, inmediatamente después de prepararse, se pone la composición de resina epoxídica y se sella en un recipiente hermético y se deja en reposo a 23 °C durante 7 días. El cubreobjetos se dejó durante 120 segundos sobre una placa calefactora precalentada hasta 140 °C. Siete días después de prepararse, se coloca la composición de resina epoxídica sobre el cubreobjetos, se coloca otro cubreobjetos sobre la misma de modo que la composición

ES 2 971 016 T3

de resina epoxídica quede interpuesta entre los cubreobjetos, y se inicia la medición del tiempo inmediatamente después de que la composición se interponga entre los cubreobjetos. El cubreobjetos superior se mueve usando pinzas o algo similar, y se mide el tiempo que tarda el cubreobjetos en dejar de moverse y se adopta como tiempo de gelificación de la composición de resina epoxídica a 140°C.

5 El tiempo de gelificación medido para la composición de resina epoxídica simple es sustancialmente el mismo que el tiempo de gelificación medido para la composición de resina epoxídica en el estado de SMC.

10 La temperatura de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado es de 70 °C a 115 °C, preferiblemente de 80 °C a 110 °C, y más preferiblemente de 90 °C a 105 °C.

15 Cuando la temperatura al inicio de la reacción de curado es de 70 °C o mayor, preferiblemente de 80 °C o mayor, y más preferiblemente de 90 °C o mayor, durante el moldeo a presión del SMC, se mejora la fluidez de la resina de matriz. Cuando la temperatura al inicio de la reacción de curado es de 115 °C o menor, preferiblemente de 110 °C o menor, y más preferiblemente de 105 °C o menor, puede inhibirse la formación de rebabas, la operación de desmoldeo no lleva mucho tiempo, y puede mantenerse la productividad. Además, cuando la temperatura al inicio de la reacción de curado está dentro del intervalo anterior, durante el moldeo a presión del SMC, la resina de matriz presenta propiedades de curado rápido excelentes.

20 La temperatura de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado puede ajustarse mediante la formulación de la composición de resina epoxídica.

25 La viscosidad de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado es preferiblemente de 0,4 a 100 Pa·s, más preferiblemente de 0,6 a 80 Pa·s, e incluso más preferiblemente de 0,8 a 50 Pa·s.

30 Cuando la viscosidad al inicio de la reacción de curado es de 0,4 Pa·s o mayor, preferiblemente 0,6 Pa·s o mayor, y más preferiblemente 0,8 Pa·s o mayor, durante el moldeo a presión del SMC, puede inhibirse la formación de rebabas. Cuando la viscosidad al inicio de la reacción de curado es de 100 Pa·s o menor, preferiblemente 80 Pa·s o menor, y más preferiblemente 50 Pa·s o menor, durante el moldeo a presión del SMC, se mejora adicionalmente la fluidez de la resina de matriz.

La viscosidad de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado puede ajustarse mediante la formulación de la composición de resina epoxídica.

35 La temperatura y la viscosidad de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado son valores medidos tal como sigue.

40 Es decir, inmediatamente después de prepararse, se pone la composición de resina epoxídica y se sella en un recipiente hermético y se deja en reposo a 23 °C durante 7 días. Luego, usando un reómetro, la composición de resina epoxídica conservada durante 7 días después de su preparación se calienta hasta 25 °C y se mide su viscosidad en las condiciones del modo de medición: tensión constante, nivel de tensión: 300 Pa, frecuencia: 1,59 Hz, diámetro de placa: 25 mm, tipo de placa: placas paralelas, hueco entre placas: 0,5 mm y velocidad de calentamiento: 2 °C/min. La viscosidad en un punto en el tiempo en el que la reacción de curado de la composición de resina epoxídica está a punto de iniciarse (es decir, en un punto en el tiempo en el que la viscosidad está a punto de aumentar rápidamente) se adopta como la viscosidad de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado. Además, la temperatura en un punto en el tiempo en el que la reacción de curado de la composición de resina epoxídica está a punto de iniciarse se adopta como la temperatura de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado.

50 La temperatura al inicio de la reacción de curado medida para la composición de resina epoxídica simple es sustancialmente la misma que la temperatura al inicio de la reacción de curado medida para la composición de resina epoxídica en el estado de SMC.

55 La viscosidad al inicio de la reacción de curado medida para la composición de resina epoxídica simple es sustancialmente la misma que la viscosidad al inicio de la reacción de curado medida para la composición de resina epoxídica en el estado de SMC.

60 La viscosidad de la composición de resina epoxídica que se mide mediante la siguiente viscometría (a) a 30 °C, 30 minutos después de la preparación de la composición es preferiblemente de 0,5 a 15 Pa·s, más preferiblemente de 0,5 a 10 Pa·s, e incluso más preferiblemente de 1 a 5 Pa·s.

65 Cuando la viscosidad medida a 30 °C, 30 minutos después de la preparación de la composición es de 0,5 Pa·s o mayor y más preferiblemente 1 Pa·s o mayor, durante la fabricación del SMC, tiende a estabilizarse fácilmente la precisión de un peso base (grosor de la composición de resina epoxídica) durante el recubrimiento de una película con la composición de resina epoxídica. Además, cuando la viscosidad medida a 30 °C, 30 minutos después de la

ES 2 971 016 T3

preparación de la composición es de 15 Pa·s o menor, más preferiblemente 10 Pa·s o menor, e incluso más preferiblemente 5 Pa·s o menor, durante la fabricación del SMC usando la composición de resina epoxídica, fibra de refuerzo, y similares, la fibra de refuerzo tiende a impregnarse mejor con la composición de resina epoxídica. Por tanto, esta composición de resina epoxídica puede usarse adecuadamente para fabricar el SMC.

5 Viscometría (a): inmediatamente después de prepararse, se pone la composición de resina epoxídica y se sella en un recipiente hermético y se deja en reposo durante 30 minutos a 23 °C, y luego se mide la viscosidad de la composición de resina epoxídica a 30 °C.

10 La viscosidad de la composición de resina epoxídica medida mediante la siguiente viscometría (b) a 30 °C, 7 días y 14 días después de la preparación de la composición es preferiblemente de 5.000 a 75.000 Pa·s, más preferiblemente de 6.000 a 60.000 Pa·s, e incluso más preferiblemente de 7.000 a 50.000 Pa·s.

15 Cuando la viscosidad medida a 30 °C, 7 días y 14 días después de la preparación de la composición es de 5.000 Pa·s o mayor, preferiblemente 6.000 Pa·s o mayor, y más preferiblemente 7.000 Pa·s o mayor, la pegajosidad de superficie en la manipulación del SMC está dentro de un intervalo apropiado, y tiende a ser más fácil una operación de corte o laminación. Cuando la viscosidad medida a 30 °C, 7 días y 14 días después de la preparación de la composición es de 75.000 Pa·s o menor, preferiblemente 60.000 Pa·s o menor, y más preferiblemente 50.000 Pa·s o menor, las propiedades de capacidad de amoldarse del SMC se encuentran en un intervalo apropiado, y la capacidad de manipulación tiende a ser favorable.

20 Viscometría (b): inmediatamente después de prepararse, se pone la composición de resina epoxídica y se sella en un recipiente hermético y se deja en reposo durante 7 días o 14 días a 23 °C, y luego se mide la viscosidad de la composición de resina epoxídica a 30 °C.

25 Cuando b1 representa una viscosidad medida a 30 °C, 7 días después de la preparación de la composición de resina epoxídica, y b2 representa una viscosidad medida a 30 °C, 14 días después de la preparación de la composición de resina epoxídica, b1 y b2 satisfacen preferiblemente $b2/b1 \leq 5$, más preferiblemente satisfacen $b2/b1 \leq 4$, e incluso más preferiblemente satisfacen $b2/b1 \leq 3$.

30 Cuando b1 y b2 satisfacen $b2/b1 \leq 5$, preferiblemente satisfacen $b2/b1 \leq 4$, y más preferiblemente satisfacen $b2/b1 \leq 3$, se mejora adicionalmente la estabilidad de la fase B de la composición de resina epoxídica o un producto espesado de la composición de resina epoxídica en el SMC. Es decir, la composición de resina epoxídica tiende a mantenerse en una fase B durante un largo periodo de tiempo, la viscosidad del SMC cambia poco a lo largo del tiempo y tiende a ser excelente la estabilidad en almacenamiento.

35 (Componente (A))

40 El componente (A) es una resina epoxídica que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm.

45 El componente (A) es un componente que ajusta la viscosidad de la composición de resina epoxídica para que esté dentro del intervalo anterior de modo que la fibra de refuerzo quede mejor impregnada con la composición de resina epoxídica durante la fabricación del SMC. Además, el componente (A) es un componente que mejora las características mecánicas y la resistencia al calor del material compuesto reforzado con fibra que es un producto moldeado a presión del SMC. Cuando el componente (A) tiene un anillo aromático, es fácil ajustar las características mecánicas del material compuesto reforzado con fibra para que estén dentro de un intervalo deseado.

50 Los ejemplos del componente (A) incluyen glicidil éter de bisfenoles (bisfenol A, bisfenol F, bisfenol AD, compuestos sustituidos con halógeno de estos bisfenoles, y similares) (resinas epoxídicas de tipo bisfenol); glicidil éter de polifenoles obtenidos mediante una reacción de condensación entre fenoles y un compuesto carbonílico aromático; glicidil éter de polioles (polioxialquilen-bisfenol A, y similares); un compuesto de poliglicidilo derivado de aminas aromáticas; y similares.

55 Como componente (A), se prefiere una resina epoxídica de tipo bisfenol, porque esta resina facilita el ajuste de la viscosidad de la composición de resina epoxídica para que sea apropiada para impregnar la fibra de refuerzo con la composición, y facilita el ajuste de las características de resistencia mecánica del material compuesto reforzado con fibra estén dentro de un intervalo deseado.

60 Como resina epoxídica de tipo bisfenol, se prefiere una resina epoxídica de tipo bisfenol difuncional. En el presente documento, "difuncional" significa tener dos grupos epoxi en una molécula.

En un aspecto, se prefiere más una resina epoxídica de tipo bisfenol A, porque esta resina permite que el material compuesto reforzado con fibra tenga una resistencia al calor favorable y una resistencia química favorable.

65 En otro aspecto, se prefiere más una resina epoxídica de tipo bisfenol F, porque esta resina tiene una viscosidad

ES 2 971 016 T3

menor que la de la resina epoxídica de tipo bisfenol A que tiene aproximadamente el mismo peso molecular, y aumenta el módulo elástico del material compuesto reforzado con fibra.

5 En todavía otro aspecto, como componente (A), también se prefiere una resina epoxídica alicíclica porque esta resina tiene baja viscosidad y puede mejorar la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie.

10 El componente (A) puede ser una resina epoxídica que tiene tres o más grupos funcionales. En particular, una resina epoxídica trifuncional y una resina epoxídica tetrafuncional pueden mejorar adicionalmente la resistencia al calor del material compuesto reforzado con fibra sin cambiar significativamente la viscosidad de la composición de resina epoxídica. En el presente documento, "trifuncional" significa tener tres grupos epoxi en una molécula. "Tetrafuncional" significa tener cuatro grupos epoxi en una molécula.

Los ejemplos de productos comerciales de resina epoxídica de tipo bisfenol difuncional incluyen los siguientes.

15 JER (marca registrada, lo mismo se aplica en la siguiente descripción) 825, 827, 828, 828EL, 828XA, 806, 806H, 807, 4004P, 4005P, 4007P y 4010P fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation,

20 EPICLON (marca registrada) 840, 840-S, 850, 850-S, EXA-850CRP, 850-LC, 830, 830-S, 835, EXA-830CRP, EXA-830LVP y EXA-835LV fabricados por DIC Corporation,

EPOTORT (marca registrada) YD-115, YD-115G, YD-115CA, YD-118T, YD-127, YD-128, YD-128G, YD-128S, YD-128CA, YDF-170, YDF-2001, YDF-2004 y YDF-2005RL fabricados por NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD., y similares.

25 Los ejemplos de productos comerciales de resina epoxídica alicíclica difuncional incluyen los siguientes.

CELLOXIDE (marca registrada) 2021P, 2081 y 2000 fabricados por DAICEL CORPORATION,

30 TTA26 fabricado por Jiangsu Tetra New Material Technology Co., Ltd., y similares.

Los ejemplos de productos comerciales del componente (A) que tienen tres o más grupos funcionales incluyen los siguientes.

35 JER 152, 154, 157S70, 1031S, 1032H60, 604, 630 y 630LSD fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation,

N-730A, N-740, N-770, N-775, N-740-80M, N-770-70M, N-865, N-865-80M, N-660, N-665, N-670, N-673, N-680, N-690, N-695, N-665-EXP, N-672-EXP, N-655-EXP-S, N-662-EXP-S, N-665-EXP-S, N-670-EXP-S, N-685-EXP-S y HP-5000 fabricados por DIC Corporation,

40 TETRAD-X fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Corporation, y similares.

Puede usarse una clase de componente (A) individual, o pueden usarse dos o más clases de componentes (A) en combinación.

45 En particular, cuando el componente (A) comprende una resina epoxídica basada en glicidilamina tal como TETRAD-X, es posible acelerar el cambio temporal de viscosidad de la composición de resina epoxídica.

50 Es decir, cuando se ajusta el contenido de la resina epoxídica basada en glicidilamina, puede controlarse la viscosidad b1 o la viscosidad b2 descritas anteriormente. Por tanto, durante la fabricación del SMC, la composición de resina epoxídica se encuentra en fases B más rápidamente y, por consiguiente, puede aumentarse la productividad de la misma.

55 Como resina epoxídica basada en glicidilamina, se prefiere N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xililendiamina porque esta resina facilita el ajuste de la velocidad de espesamiento y apenas deteriora las propiedades físicas.

60 Cuando la composición de resina epoxídica contiene una resina epoxídica basada en glicidilamina como componente (A), el contenido de la resina epoxídica basada en glicidilamina contenida en el componente (A) con respecto a la masa total (100 % en masa) del componente (A) es preferiblemente del 1 % al 30 % en masa, más preferiblemente del 2 % al 20 % en masa, e incluso más preferiblemente del 3 % al 15 % en masa.

65 Cuando el contenido de la resina epoxídica basada en glicidilamina con respecto a la masa total del componente (A) es del 1 % en masa o mayor, más preferiblemente el 2 % en masa o mayor, e incluso más preferiblemente el 3 % en masa o mayor, tiende a reducirse adecuadamente el tiempo que lleva que la composición de resina epoxídica se encuentre en la fase B. Cuando el contenido de la resina epoxídica basada en glicidilamina con respecto a la masa total del componente (A) es del 30 % en masa o menor, más preferiblemente el 20 % en masa o menor, e incluso más preferiblemente el 15 % en masa o menor, tiende a ser favorable la estabilidad en almacenamiento del SMC.

La viscosidad del componente (A) a 25 °C puede ser tal que la viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 30 minutos después de la preparación de la composición sea de 0,5 a 15 Pa.s. La viscosidad del componente (A) a 25 °C es preferiblemente de 0,3 a 500 Pa s, y más preferiblemente de 0,3 a 400 Pa s.

5 El contenido del componente (A) en la composición de resina epoxídica se establece preferiblemente de modo que la viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 30 minutos después de la preparación de la composición sea de 0,5 a 15 Pa.s. El contenido del componente (A) puede seleccionarse según el tipo del componente (A).

10 El contenido del componente (A) en la composición de resina epoxídica con respecto a la masa total (100 % en masa) de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es preferiblemente del 20 % al 100 % en masa, y más preferiblemente del 50 % al 95 % en masa.

15 Cuando el contenido del componente (A) en la composición de resina epoxídica está dentro del intervalo anterior, la viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 30 minutos después de la preparación de la composición puede ajustarse fácilmente para que esté dentro del intervalo anterior, y la fibra de refuerzo se impregna mejor con la composición de resina epoxídica. Además, se mejora adicionalmente la resistencia al calor del material compuesto reforzado con fibra.

20 (Componente (B))

El componente (B) es un anhídrido de ácido que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm.

25 El componente (B) es un componente que puede actuar sobre el componente (A) a temperatura ambiente y espesa la composición de resina epoxídica inmediatamente después de preparar la composición de modo que la composición de resina epoxídica se encuentre en la fase B.

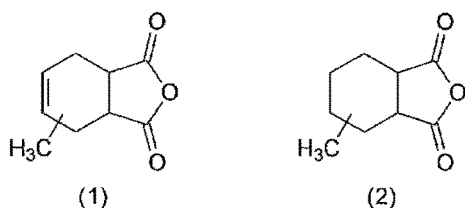
30 Debido a que el componente (B) permanece en estado líquido a 25 °C, los componentes de la composición de resina epoxídica se mezclan entre sí uniformemente y la composición de resina epoxídica puede espesarse uniformemente a 25 °C.

35 Los ejemplos del componente (B) incluyen un anhídrido de ácido cíclico que tiene una estructura o dos o más estructuras (grupos anhídrido de ácido cíclico) derivadas de la eliminación de una molécula de agua de dos ácidos en una molécula.

40 Los ejemplos de anhídrido de ácido cíclico que tiene un grupo anhídrido de ácido cíclico en una molécula incluyen anhídrido dodecenil-succínico, poli(anhídrido adípico), poli(anhídrido zelaico), anhídrido metil-tetrahidroftálico, anhídrido metil-hexahidroftálico, anhídrido metil-hímico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido 3-acetamidofáltico, anhídrido 4-penten-1,2-dicarboxílico, anhídrido 6-bromo-1,2-dihidro-4H-3,1-benzoxazin-2,4-diona, anhídrido 2,3-antraceno-dicarboxílico, y similares.

45 Los ejemplos de anhídrido de ácido cíclico que tiene dos grupos anhídrido de ácido cíclico en una molécula incluyen monoacetato de bisanhidrotrimelitato de glicerilo, bisanhidrotrimelitato de etilenglicol, anhídrido piromelítico, anhídrido benzofenona-tetracarboxílico, dianhídrido 1,2,3,4-ciclobutano-tetracarboxílico, dianhídrido biciclo[2.2.2]-oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico, dianhídrido difenil-3,3',4,4'-tetracarboxílico, dianhídrido ciclopentano-tetracarboxílico, dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexano-tetracarboxílico, anhídrido 4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-il)-tetralin-1,2-dicarboxílico, anhídrido 5-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-il)-3-metil-3-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, N,N-bis[2-(2,6-dioxomorfolino)etil]glicina, anhídrido 4,4'-sulfonilftálico, 4,4'-etilenbis(2,6-morfolidiona), 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi)bis(anhídrido ftálico), anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)ftálico, y similares.

50 Como componente (B), en vista de la estabilidad de la viscosidad de la composición de resina epoxídica y las características de resistencia al calor o mecánicas del producto curado de la composición de resina epoxídica, se prefiere anhídrido ftálico o anhídrido ftálico hidrogenado que puede tener un sustituyente, y se prefiere más un compuesto representado por la fórmula (1) o un compuesto representado por la fórmula (2).



Puede usarse una clase de componente (B) individual, o pueden usarse dos o más clases de componentes (B) en

combinación.

El contenido del componente (B) en la composición de resina epoxídica se establece preferiblemente de modo que la cantidad de grupos anhídrido de ácido con respecto a 1 equivalente de grupos epoxi contenidos en la composición de resina epoxídica sea de 0,1 a 0,5 equivalentes, más preferiblemente se establece de modo que la cantidad de grupos anhídrido de ácido sea de 0,1 a 0,4 equivalentes, e incluso más preferiblemente se establece de modo que la cantidad de grupos anhídrido de ácido sea de 0,1 a 0,3 equivalentes.

Cuando el contenido del componente (B) en la composición de resina epoxídica está dentro del intervalo anterior, la fase B de la composición de resina epoxídica avanza apropiadamente. Cuando se establece el contenido del componente (B) de modo que la cantidad de grupos anhídrido de ácido sea de 0,1 equivalentes o mayor con respecto a 1 equivalente de grupos epoxi contenidos en la composición de resina epoxídica, la composición de resina epoxídica alcanza favorablemente la fase B, se obtiene una pegajosidad apropiada, y tiende a desprenderse una película portadora favorablemente del SMC. Cuando se establece el contenido del componente (B) de modo que la cantidad de grupos anhídrido de ácido con respecto a 1 equivalente de grupos epoxi contenidos en la composición de resina epoxídica sea de 0,5 equivalentes o menor, más preferiblemente 0,4 equivalentes o menor, e incluso más preferiblemente 0,3 equivalentes o menor, la fase B de la composición de resina epoxídica avanza apropiadamente. Por tanto, se obtienen propiedades de capacidad de amoldarse favorables y tiende a ser favorable la trabajabilidad de una operación de corte, una operación de laminación, y similares del SMC.

El contenido del componente (B) en la composición de resina epoxídica con respecto a la masa total (100 partes en masa) de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es preferiblemente de 1 a 30 partes en masa, más preferiblemente de 3 a 25 partes en masa, e incluso más preferiblemente de 5 a 20 partes en masa.

Cuando el contenido del componente (B) en la composición de resina epoxídica está dentro del intervalo anterior, la fase B de la composición de resina epoxídica avanza apropiadamente. Cuando el contenido del componente (B) con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es del 1 % en masa o mayor, más preferiblemente del 3 % en masa o mayor, e incluso más preferiblemente del 5 % en masa o mayor, la composición de resina epoxídica alcanza favorablemente la fase B, se obtiene una pegajosidad apropiada y tiende a desprenderse una película portadora favorablemente del SMC. Cuando el contenido del componente (B) con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es de 30 partes en masa o menos, más preferiblemente el 25 % en masa o menos, e incluso más preferiblemente el 20 % en masa o menos, la fase B de la composición de resina epoxídica avanza de manera apropiada. Por tanto, se obtienen propiedades de capacidad de amoldarse favorables y tiende a ser favorable la trabajabilidad de una operación de corte, una operación de laminación, y similares del SMC.

Además, cuando la composición de resina epoxídica contiene, como componente (B), el anhídrido de ácido cíclico mencionado anteriormente que tiene dos grupos anhídrido de ácido cíclico en una molécula, el contenido del anhídrido de ácido cíclico que tiene dos grupos anhídrido de ácido cíclico en una molécula con respecto a la masa total (100 partes en masa) de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es preferiblemente de 1 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 1 a 10 partes en masa, e incluso más preferiblemente de 1 a 5 partes en masa.

Cuando el contenido de anhídrido de ácido cíclico, que tiene dos grupos anhídrido de ácido cíclico en una molécula, en la composición de resina epoxídica está dentro del intervalo anterior, tiende a mejorarse adicionalmente la fluidez de la resina de matriz durante el moldeo a presión del SMC. El contenido del compuesto, que tiene dos grupos anhídrido de ácido cíclico en una molécula, con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es de 20 partes en masa o menos, preferiblemente 10 partes en masa o menos e incluso más preferiblemente 5 partes en masa o menos. Cuando el contenido del compuesto está dentro del intervalo anterior, una hilera de moldeo tiende a estar completamente llena del SMC.

(Componente (C))

El componente (C) es un agente de curado que tiene un punto de fusión de 40 °C o mayor y menor de 180 °C.

El componente (C) es un componente que funciona como agente de curado para la resina epoxídica y actúa como catalizador para hacer que el componente (A) y el componente (B) reaccionen entre sí a temperatura ambiente durante la fase B en la que el componente (A) y el componente (B) reaccionan entre sí.

Se prefiere que el componente (C) permanezca en estado sólido a 25 °C. Debido a que el componente (C) permanece en estado sólido a 25 °C, se inhibe que reaccione el componente (C) durante la fabricación del SMC o durante el almacenamiento del SMC fabricado. Por tanto, tienden a mejorarse adicionalmente la productividad, la estabilidad en almacenamiento y la capacidad de manipulación del SMC, la fluidez de una resina de matriz durante el moldeo a presión, y similares.

El punto de fusión del componente (C) es de 40 °C o mayor y menor de 180 °C, preferiblemente de 50 °C a 170 °C, más preferiblemente de 60 °C a 150 °C, e incluso más preferiblemente de 65 °C a 120 °C. En otro aspecto, el punto de fusión del componente (C) es de 40 °C o mayor y menor de 180 °C, y preferiblemente de 40 °C a 120 °C.

5 Cuando el punto de fusión del componente (C) es de 40 °C o mayor, preferiblemente 50 °C o mayor, más preferiblemente 60 °C o mayor, e incluso más preferiblemente 65 °C o mayor, es posible inhibir que este componente reaccione rápidamente incluso a baja temperatura, y tienden a ser favorables las propiedades de moldeo y la estabilidad en almacenamiento del SMC. Cuando el punto de fusión del componente (C) es menor de 180 °C, preferiblemente 170 °C o menor, más preferiblemente 150 °C o menor, e incluso más preferiblemente 120 °C o menor, tiende a inhibirse adicionalmente la formación de rebabas durante el moldeo a presión del SMC. Además, el tiempo de curado no se prolonga excesivamente y tiende a mejorar la productividad.

15 El punto de fusión del componente (C) es un valor medido usando un calorímetro diferencial de barrido (Q1000 fabricado por TA Instruments). Específicamente, se llena con aproximadamente 3 mg de una muestra de medición una bandeja hermética de aluminio de uso exclusivo y se mide mientras se calienta hasta 300 °C desde -50 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se representan los datos obtenidos en un gráfico en el que las ordenadas muestran la temperatura y las abscisas el poder calorífico. En este gráfico, se toma como punto de fusión un punto de inflexión en el que la línea base del poder calorífico se encuentra con la parte superior del pico resultante de la reacción endotérmica.

20 El diámetro de partícula promedio del componente (C) es preferiblemente de 25 µm o menos, y más preferiblemente de 1 a 15 µm.

25 Cuando el diámetro de partícula promedio del componente (C) es de 25 µm o menos y más preferiblemente 15 µm o menos, el componente (C) tiene un área superficial suficiente, y puede reducirse el contenido del componente (C) en la composición de resina epoxídica y puede reducirse el tiempo que lleva curar el SMC. Además, el componente (C) se dispersa fácilmente de manera uniforme en la composición de resina epoxídica, puede reducirse la proporción del componente (C) sin reaccionar en el producto curado y se mejoran las propiedades físicas del producto moldeado a presión del SMC de la presente invención.

30 El diámetro de partícula promedio del componente (C) es un valor medido usando un analizador de distribución de tamaño de partícula por pulverización.

35 Los ejemplos del componente (C) incluyen amina alifática, amina aromática, amina modificada, amina secundaria, amina terciaria, un compuesto basado en imidazol, mercaptanos, y similares que tienen un punto de fusión de 40 °C o mayor y menor de 180 °C.

40 Específicamente, los ejemplos del componente (C) incluyen 1H-imidazol (punto de fusión: 90 °C), 2-metilimidazol (punto de fusión: 144 °C), 2-undecilimidazol (punto de fusión: 73 °C), 2-fenilimidazol (punto de fusión: 142 °C), 2-fenil-4-metilimidazol (punto de fusión: 179 °C), 1-cianoetil-2-metilimidazol (punto de fusión: 55 °C), 1-cianoetil-2-fenilimidazol (punto de fusión: 108 °C), y similares.

45 El componente (C) también puede ser un compuesto modificado con amina siempre que su punto de fusión sea de 40 °C o mayor y menor de 180 °C. Los ejemplos de tal compuesto incluyen un compuesto de 2-metilimidazol y fenilglicidil éter o diglicidil éter de bisfenol A (aducto de amina y resina epoxídica), y similares.

50 Los ejemplos de productos comerciales del aducto de amina y resina epoxídica incluyen PN-23 (punto de fusión: 60 °C), PN-23J (punto de fusión: 60 °C), PN-31 (punto de fusión: 52 °C), PN-31J (punto de fusión: 52 °C), PN-40 (punto de fusión: 76 °C), PN-40J (punto de fusión: 76 °C), PN-50 (punto de fusión: 83 °C), PN-50J (punto de fusión: punto: 84 °C) y P-0505 (punto de fusión: 69 °C) fabricados por Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. Entre estos, se prefieren PN-23, PN-23J, PN-31, PN-31J y P-0505.

55 Puede usarse una clase de componente (C) individual, o pueden usarse dos o más tipos de componentes (C) en combinación.

60 El contenido del componente (C) en la composición de resina epoxídica con respecto a la masa total (100 partes en masa) de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es preferiblemente de 1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 2 a 8 partes en masa, e incluso más preferiblemente de 4 a 8 partes en masa.

Cuando el contenido del componente (C) con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es de 1 partes en masa o mayor, más preferiblemente 2 partes en masa o mayor, e incluso más preferiblemente 4 partes en masa o mayor, tiende a inhibirse adicionalmente la formación de rebabas

durante el moldeo a presión del SMC. Cuando el contenido del componente (C) con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es de 10 partes en masa o menos, y más preferiblemente de 8 partes en masa o menos, tiende a impregnarse mejor la fibra de refuerzo con la composición de resina epoxídica.

5 (Componente (D))

El componente (D) es un agente de curado que tiene un punto de fusión de 180 °C a 300 °C.

10 Puesto que la composición de resina epoxídica contiene el componente (D), puede mejorarse la estabilidad en almacenamiento del SMC.

El punto de fusión del componente (D) es un valor medido mediante el mismo método que el método usado para medir el punto de fusión del componente (C).

15 El diámetro de partícula promedio del componente (D) es preferiblemente de 25 µm o menos, y más preferiblemente de 1 a 15 µm.

20 Cuando el diámetro de partícula promedio del componente (D) es de 25 µm o menos y más preferiblemente 15 µm o menos, el componente (D) tiene un área superficial suficiente, y puede reducirse el contenido del componente (D) en la composición de resina epoxídica y puede reducirse el tiempo que lleva curar el SMC. Además, el componente (D) se dispersa fácilmente de manera uniforme en la composición de resina epoxídica, puede reducirse la proporción del componente (D) sin reaccionar en el producto curado y pueden mejorarse las propiedades físicas del producto moldeado a presión del SMC de la presente invención.

25 El diámetro de partícula promedio del componente (D) es un valor medido mediante el mismo método que el método usado para medir el diámetro de partícula promedio del componente (C).

30 Los ejemplos del componente (D) incluyen diciandiamida, compuestos basados en imidazol que tienen un punto de fusión de 180 °C a 300 °C, y similares.

35 Desde el punto de vista de mejorar adicionalmente la resistencia al calor del producto moldeado a presión del SMC de la presente invención, entre los compuestos basados en imidazol, es particularmente adecuada la 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolil-(1')]-etil-s-triazina (punto de fusión: 253 °C).

40 Además, cuando la composición de resina epoxídica contiene además diciandiamida (punto de fusión: 206 °C) como componente (D), es posible mejorar adicionalmente la tenacidad y la resistencia al calor del producto moldeado a presión del SMC obtenido a partir de la composición de resina epoxídica sin perjudicar la capacidad de formación de fase B de la composición de resina epoxídica, la estabilidad de la fase B y las propiedades de curado rápido.

Puede usarse una clase de componente (D) individual, o pueden usarse dos o más clases de componentes (D) en combinación.

45 El contenido del componente (D) en la composición de resina epoxídica con respecto a la masa total (100 partes en masa) de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,3 a 7 partes en masa, e incluso más preferiblemente de 1 a 5 partes en masa.

50 Cuando el contenido del componente (D) con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es de 0,1 partes en masa o mayor, más preferiblemente 0,3 partes en masa o mayor, e incluso más preferiblemente 1 partes en masa o mayor, puede inhibirse adicionalmente la formación de rebabas durante el moldeo por presión del SMC, y tienden a mejorarse adicionalmente la tenacidad y resistencia al calor del producto moldeado por presión del SMC. Cuando el contenido del componente (D) con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es de 10 partes en masa o menos, más preferiblemente 7 partes en masa o menos, e incluso más preferiblemente 5 partes en masa o menos, tiende a impregnarse mejor la fibra de refuerzo con la composición de resina epoxídica y tiende a mejorar la estabilidad de la fase B.

60 (Otros componentes)

Si es necesario, la composición de resina epoxídica puede contener componentes (otros componentes) distintos del componente (A), el componente (B), el componente (C) y el componente (D) descritos anteriormente.

65 Los ejemplos de otros componentes que puede contener la composición de resina epoxídica mencionada anteriormente, si es necesario, incluyen un acelerador de espesamiento, un acelerador de curado para una resina

epoxídica, una carga inorgánica, un agente de desprendimiento interno, un tensioactivo, un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico, una resina epoxídica distinta del componente (A), resinas distintas de una resina epoxídica, y similares.

5 Como acelerador de espesamiento, es adecuado un compuesto basado en imidazol que permanece en estado líquido a 25 °C, porque este compuesto permite una formación de fase B más rápida de la composición de resina epoxídica.

10 Los ejemplos de imidazol que permanece en estado líquido a 25 °C incluyen 2-etil-4-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, y similares.

Puede usarse de manera individual una clase de imidazol que permanece en estado líquido a 25 °C, o pueden usarse en combinación dos o más clases de imidazoles que permanecen en estado líquido a 25 °C.

15 Cuando la composición de resina epoxídica contiene el imidazol que permanece en estado líquido a 25 °C como acelerador de espesamiento, el contenido del imidazol que permanece en estado líquido a 25 °C con respecto a la masa total (100 partes en masa) de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es preferiblemente de 0,01 a 0,2 partes en masa, más preferiblemente de 0,01 a 0,1 partes en masa, e incluso más preferiblemente de 0,03 a 0,07 partes en masa.

20 Cuando el contenido del imidazol que permanece en estado líquido a 25 °C con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es de 0,01 partes en masa o mayor, e incluso más preferiblemente de 0,03 partes en masa o mayor, tiende a reducirse adicionalmente el tiempo que lleva la formación de fase B de la composición de resina epoxídica. Cuando el contenido del imidazol que permanece en estado líquido a 25 °C con respecto a la masa total de toda la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica es de 0,2 partes en masa o menos, más preferiblemente 0,1 partes en masa o menos, e incluso más preferiblemente 0,07 partes en masa o menos, tiende a mejorar la estabilidad en la fase B de la composición de resina epoxídica.

30 Como acelerador de curado de la resina epoxídica, se prefiere un compuesto de urea porque este compuesto mejora adicionalmente las características mecánicas (resistencia a la flexión y módulo de flexión) del material compuesto reforzado con fibra.

35 Los ejemplos del compuesto de urea incluyen 3-fenil-1,1-dimetilurea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea, 2,4-bis(3,3-dimetilureido)tolueno, 1,1'-(4-metil-1,3-fenilen)bis(3,3-dimetilurea), y similares.

40 Además, con el fin de mejorar la estabilidad en almacenamiento del agente de curado, la composición de resina epoxídica también puede contener un compuesto (por ejemplo, ácido bórico, un compuesto de éster de ácido bórico, o similar) coordinado con una amina. Los ejemplos de productos comerciales del compuesto coordinado con una amina incluyen L-070E (fabricado por SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION, una mezcla de diglicidil éter de bisfenol A, una resina de fenol-novolaca y un compuesto de éster de ácido bórico), y similares.

Los ejemplos de carga inorgánica incluyen carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, arcilla, sulfato de bario, óxido de magnesio, polvo de vidrio, perlas de vidrio huecas, Aerosil, y similares.

45 Cuando la composición de resina epoxídica contiene la carga inorgánica, es posible suprimir la contracción por curado.

Los ejemplos de agentes de desprendimiento interno incluyen cera de carnauba, estearato de zinc, estearato de calcio, y similares.

50 Cuando la composición de resina epoxídica contiene el agente de desprendimiento interno, el SMC se desprende más fácilmente después de moldearse.

55 Como tensioactivo, en vista de la migración a la superficie del SMC, se prefiere un tensioactivo líquido, y se prefiere más un tensioactivo líquido que contenga una cadena de alquilo que tenga de 12 a 18 átomos de carbono.

Cuando la composición de resina epoxídica contiene un tensioactivo, puede desprenderse mejor una película portadora del SMC. Además, es posible reducir los vacíos en el SMC.

60 Los ejemplos de resina epoxídica distintas del componente (A) incluyen una resina epoxídica que permanece en estado semisólido o estado sólido a 25 °C. Como resina epoxídica distinta del componente (A), se prefiere una resina epoxídica que tenga un anillo aromático, y se prefiere más una resina epoxídica difuncional. Adicionalmente, además de la resina epoxídica difuncional, con el propósito de mejorar la resistencia al calor del producto moldeado a presión del SMC o controlar la viscosidad de la composición de resina epoxídica, pueden incorporarse diversas resinas epoxídicas a la composición de resina epoxídica de la presente invención. Para mejorar la resistencia al

65

calor, es eficaz una resina epoxídica polifuncional, una resina epoxídica de tipo novolaca o una resina epoxídica que tenga un esqueleto de naftaleno.

5 Los ejemplos de resinas distintas de la resina epoxídica incluyen una resina termoplástica, un elastómero termoplástico y un elastómero distinto de un elastómero termoplástico, y similares. Al cambiar la viscoelasticidad de la composición de resina epoxídica, estas resinas hacen que la composición de resina epoxídica tenga una viscosidad apropiada, un módulo de almacenamiento apropiado y propiedades tixotrópicas apropiadas y mejoran la tenacidad del producto curado de la composición de resina epoxídica.

10 Como resina distinta de la resina epoxídica, se prefieren las partículas finas de elastómero de tipo núcleo-cubierta. Los ejemplos de productos comerciales de partículas finas de elastómero de tipo núcleo-cubierta incluyen "METABLEN (marca registrada)" (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), "STAPHYLOID (marca registrada)" (fabricado por Aica Kogyo Co., Ltd.), "PARALOID (marca registrada)" (fabricado por The Dow Chemical Company), y similares. Las partículas finas de elastómero de tipo núcleo-cubierta también están disponibles como una resina epoxídica de tipo mezcla madre dispersada previamente en una resina epoxídica. Los ejemplos de tal resina epoxídica de dispersión de elastómero de tipo núcleo-cubierta incluyen "KANEACE (marca registrada, lo mismo se aplica a la siguiente descripción)" (fabricada por Kaneka Corporation), "ACRYSET (marca registrada) serie BP" (fabricada por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), y similares.

20 Como resina distinta de la resina epoxídica, prefiere usarse una resina epoxídica de dispersión de elastómero de tipo núcleo-cubierta, porque esta resina puede reducir el tiempo requerido para preparar la composición de resina epoxídica y permite que se dispersen favorablemente partículas de caucho en la composición de resina epoxídica.

25 En concreto, es posible usar la serie KANEACE MX fabricada por Kaneka Corporation, tal como MX-113, MX-120, MX-125, MX-128, MX-130, MX-135, MX-136, MX-156, MX-153, MX-257, MX-150, MX-154, MX-960, MX-170, MX-267, MX-965, MX-217, MX-416, MX-451, MX-553, MX-710, MX-714, y similares.

Puede usarse una clase de resina distinta de la resina epoxídica de manera individual, o pueden usarse dos o más clases de resinas distintas de la resina epoxídica en combinación.

30 (Método para preparar una composición de resina epoxídica)

Puede prepararse la composición de resina epoxídica mediante el método conocido en la técnica relacionada. Por ejemplo, puede prepararse la composición de resina epoxídica mezclando entre sí los componentes a la vez, o prepararse preparando una mezcla madre por adelantado dispersando apropiadamente el componente (C), el componente (D) que se usa si es necesario, y similares en el componente (A) y mezclando la mezcla madre con el resto de componentes. Además, cuando aumenta la temperatura interna del sistema debido al calentamiento por cizallamiento provocado por el amasado, y similares, se prefiere implementar un método para inhibir el aumento de temperatura durante el amasado, tal como controlar la velocidad de amasado o enfriar el horno de preparación o el horno de amasado.

45 Los ejemplos de dispositivos de amasado incluyen un mortero eléctrico, un triturador, una mezcladora planetaria, un disolvente, un cilindro triple, una amasadora, un agitador universal, un homogeneizador, un homodispensador, un molino de bolas, un molino de perlas, y similares. Pueden usarse en combinación dos o más clases de dispositivos de amasado.

(Efectos de la composición de resina epoxídica)

50 Debido a que la composición de resina epoxídica contenida en el SMC de la presente invención contiene el componente (A), puede reducirse la viscosidad de la composición inmediatamente después de la preparación de la composición. Por ejemplo, la viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 30 minutos después de la preparación de la composición puede ser de 15 Pa·s o menos. Por tanto, la composición tiene excelentes propiedades de impregnación de fibras de refuerzo y puede usarse adecuadamente para fabricar el SMC.

55 Además, la composición de resina epoxídica contenida en el SMC de la presente invención puede espesarse en un corto periodo de tiempo inmediatamente después de la preparación de la composición. Por ejemplo, la viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 7 días después de la preparación de la composición puede ser de 5.000 a 75.000 Pa·s. Por tanto, es posible suprimir la pegajosidad de superficie al manipular el SMC y obtener propiedades de capacidad de amoldarse apropiadas y una capacidad de manipulación favorable.

60 Además, después de espesarse, la composición de resina epoxídica contenida en el SMC de la presente invención puede mantener la viscosidad durante un largo periodo de tiempo. Por ejemplo, la viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 14 días después de la preparación de la composición puede ser de 5.000 a 75.000 Pa·s. Por tanto, la composición presenta excelentes propiedades de pegajosidad y capacidad de amoldarse después de la formación de fase B, y la estabilidad de la fase B es excelente.

65

Además, debido a que la composición de resina epoxídica contenida en el SMC de la presente invención contiene el componente (A), pueden mejorarse adicionalmente la rigidez, las características mecánicas y la resistencia al calor del producto moldeado a presión del SMC.

5 <Fibra de refuerzo>

10 Como fibra de refuerzo que va a incorporar en el SMC de la presente invención, pueden adoptarse diversas fibras dependiendo del uso y el propósito de uso del SMC. Los ejemplos de fibras incluyen fibra de carbono (incluyendo fibra de grafito; lo mismo se aplica a la siguiente descripción), fibra de aramida, fibra de carburo de silicio, fibra de alúmina, fibra de boro, fibra de carburo de tungsteno, fibra de vidrio, y similares. Entre estas, en vista de las características mecánicas del material compuesto reforzado con fibra, se prefieren la fibra de carbono y la fibra de vidrio, y se prefiere particularmente la fibra de carbono.

15 Habitualmente, la fibra de refuerzo se usa en forma de una cinta de filamentos de fibras de refuerzo constituida por de 1.000 a 60.000 filamentos individuales. Algunos de los SMC contienen fibra de refuerzo que está en forma de una cinta de filamentos de fibras de refuerzo, mientras que otros contienen fibra de refuerzo que está en forma de cintas de filamentos independientes constituidas por menos fibras. Normalmente, la fibra de refuerzo en el SMC se presenta en forma de cintas de filamentos constituidas por menos fibras.

20 Como fibra de refuerzo, se prefieren cintas de filamentos de fibras de refuerzo cortadas constituidas por fibra corta.

La longitud promedio de la fibra de refuerzo es preferiblemente de 0,3 a 10 cm, más preferiblemente de 1 a 5 cm, e incluso más preferiblemente de 2,5 a 5 cm.

25 Cuando la longitud promedio de la fibra de refuerzo está dentro del intervalo anterior, se obtiene un SMC que tiene propiedades de moldeo y características mecánicas bien equilibradas. Cuando la longitud promedio de la fibra de refuerzo es de 0,3 cm o más, más preferiblemente 1 cm o más, e incluso más preferiblemente 2,5 cm o más, tiende a obtenerse fácilmente un material compuesto reforzado con fibra que tiene mayores características mecánicas. Cuando la longitud promedio de la fibra de refuerzo es de 10 cm o menos, y más preferiblemente de 5 cm o menos, tiende a mejorarse adicionalmente la fluidez de la resina de matriz durante el moldeo a presión.

30 Se prefiere más que la fibra de refuerzo en el SMC sea una sustancia en forma de lámina constituida por cintas de filamentos de fibras de refuerzo cortadas que se apilan de manera bidimensional y aleatoria.

35 <Método para fabricar compuesto para el moldeo de láminas>

Por ejemplo, el SMC se fabrica impregnando suficientemente una sustancia en forma de lámina formada por cintas de filamentos de fibras de refuerzo cortadas con la composición de resina epoxídica mencionada anteriormente y espesando la composición de resina epoxídica.

40 Como método para impregnar la sustancia en forma de lámina de la cinta de filamentos de fibras de refuerzo cortadas con la composición de resina epoxídica, pueden adoptarse diversos

45 métodos conocidos en la técnica relacionada según la forma de la fibra de refuerzo. Por ejemplo, puede adoptarse el siguiente método.

Se preparan dos láminas de películas recubiertas uniformemente con una composición de resina epoxídica. Se dispersan aleatoriamente cintas de filamentos de fibras de refuerzo cortadas sobre la superficie de una de las películas recubiertas con la composición de resina epoxídica, preparando de ese modo una sustancia en forma de lámina de las cintas de filamentos de fibras de refuerzo cortadas. La superficie recubierta con composición de resina epoxídica de la otra película se une a la superficie de la sustancia en forma de lámina de las cintas de filamentos de fibras de refuerzo cortadas, y se prensa el material laminado obtenido de modo que las cintas de filamentos de fibras de refuerzo cortadas se impregnen con la composición de resina epoxídica, obteniéndose de ese modo un precursor del compuesto para el moldeo de láminas (precursor de SMC).

55 Cuando el precursor de SMC obtenido impregnando las cintas de filamentos de fibras de refuerzo cortadas con la composición de resina epoxídica se mantiene tal cual está durante de varios días a decenas de días a una temperatura de aproximadamente temperatura ambiente a 60 °C o durante de varios segundos a decenas de minutos a una temperatura de aproximadamente 60 °C a 80 °C, un grupo epoxi, que está contenido en el componente (A) en la composición de resina epoxídica y otras resinas epoxídicas mezcladas opcionalmente en la composición, y un grupo carboxilo derivado del componente (B) provocan una reacción de esterificación y, por consiguiente, la composición de resina epoxídica se forma en fase B (se espesa). Espesando la composición de resina epoxídica de esta manera, se obtiene el SMC con pegajosidad superficial suprimida, lo que es adecuado para una operación de moldeo.

65 Se prefiere seleccionar las condiciones de reacción para el grupo epoxi contenido en la resina epoxídica y el grupo

carboxilo derivado del componente (B) de modo que la viscosidad de la composición de resina epoxídica obtenida después de la reacción de esterificación que se mide a 30 °C o la viscosidad de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado se encuentre dentro del intervalo descrito anteriormente.

5 <Acción y efecto>

En el SMC de la presente invención que contiene la composición de resina epoxídica descrita hasta ahora que tiene un tiempo de gelificación de 30 a 140 segundos a 140 °C y tiene una temperatura al inicio de la reacción de curado de 70 °C a 115 °C, una resina de matriz presenta una fluidez excelente durante el moldeo a presión del SMC y puede inhibirse la formación de rebabas. Además, en el SMC de la presente invención, una resina de matriz presenta propiedades de curado rápido excelentes durante el moldeo a presión del SMC, es decir, se obtiene una alta velocidad de curado durante el moldeo a presión. Por tanto, el SMC permanece en una hilera durante un corto periodo de tiempo y, por tanto, se mejora la productividad del material compuesto reforzado con fibra. En particular, cuando se usa la composición de resina epoxídica que contiene el componente (A), el componente (B) y el componente (C) descritos anteriormente, se obtiene un producto espesado de la composición de resina epoxídica que se mejora adicionalmente en cuanto a propiedades de pegajosidad y de capacidad de amoldarse después de obtener la formación de fase B, y se mejora adicionalmente la capacidad de manipulación del SMC.

Además, según el SMC de la presente invención que satisface $b2/b1 \leq 5$, en el que $b1$ representa una viscosidad medida a 30 °C, 7 días después de la preparación de la composición y $b2$ representa una viscosidad medida a 30 °C, 14 días después de la preparación de la composición, la estabilidad de la fase B del SMC es excelente, el SMC tiende a mantenerse en una fase B durante un largo periodo de tiempo, la viscosidad del SMC cambia poco a lo largo del tiempo y tiende a ser excelente la estabilidad en almacenamiento del SMC.

Además, el SMC de la presente invención contiene la composición de resina epoxídica que produce un producto curado excelente en cuanto a rigidez, características mecánicas y resistencia al calor. Por tanto, a partir del SMC de la presente invención, es posible obtener un material compuesto reforzado con fibra excelente en cuanto a propiedades de desmoldeo, características mecánicas y resistencia al calor.

30 [Compuesto reforzado con fibra]

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención es un producto moldeado a presión del SMC de la presente invención.

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención puede fabricarse moldeando a presión el SMC de la presente invención y curando la composición de resina epoxídica contenida en el SMC de la presente invención.

Los ejemplos del método para fabricar el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención incluyen el siguiente método.

Se coloca una lámina del SMC de la presente invención o una sustancia constituida por una pluralidad de láminas del SMC apilado de la presente invención, entre un par de hileras. Se moldea a presión (se moldea por compresión) el SMC de modo que se cura la composición de resina epoxídica contenida en el SMC, obteniéndose de ese modo un producto moldeado a presión del SMC, es decir, un material compuesto reforzado con fibra que es un producto curado del SMC. Como material central, puede usarse una estructura alveolar, tal como un cartón corrugado, y puede disponerse el SMC de la presente invención en una o ambas superficies del mismo.

En la presente memoria descriptiva, por ejemplo, laminar dos láminas de SMC se describe como "laminado en 2 capas".

El moldeo a presión se realiza preferiblemente a una temperatura de 120 °C a 230 °C.

El moldeo a presión se realiza preferiblemente durante de 2 a 60 minutos.

55 <Acción y efecto>

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención descrito hasta ahora es un producto moldeado a presión del SMC de la presente invención. Por tanto, se inhibe la formación de rebabas durante el moldeo a presión. Como resultado, el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención es excelente en cuanto a trabajabilidad, propiedades de desmoldeo, características mecánicas y resistencia al calor.

[Otras realizaciones]

La presente invención no se limita a las realizaciones descritas anteriormente y puede modificarse de diversas maneras dentro del alcance descrito en las reivindicaciones. Las realizaciones, que se obtienen combinando

adecuadamente los medios técnicos descritos en las realizaciones anteriores con otras realizaciones, también están incluidas en el alcance técnico de la presente invención.

[Ejemplos]

5 Más adelante en el presente documento, la presente invención se describirá más específicamente basándose en ejemplos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

<Componentes>

10 (Componente (A))

JER828: resina epoxídica líquida de tipo bisfenol A (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, viscosidad a 25 °C: 12 Pa·s)

15 JER807: resina epoxídica líquida de tipo bisfenol F (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, viscosidad a 25 °C: 3 Pa·s)

20 JER827: resina epoxídica líquida de tipo bisfenol A (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, viscosidad a 25 °C: 9 Pa·s)

TETRAD-X: N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xililendiamina (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, viscosidad a 25 °C: 2 Pa·s)

25 (Componente (B))

HN-2200: anhídrido 3-metil-1,2,3,6-tetrahidroftálico o anhídrido 4-metil-1,2,3,6-tetrahidroftálico (fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd., viscosidad a 25 °C: 75 MPa·s)

30 (Componente (C))

PN-23J: aducto de amina y resina epoxídica (fabricado por Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc., punto de fusión: 59 °C, diámetro de partícula promedio: 5 µm).

35 PN-31J: aducto de amina y resina epoxídica (fabricado por Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc., punto de fusión: 52 °C, diámetro de partícula promedio: 5 µm).

P-0505: aducto de amina y resina epoxídica (fabricado por SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION, punto de fusión: 69 °C, diámetro de partícula promedio: 5 µm).

40 (Componente (D))

2MZA-PW: 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazol-(1')]-etil-s-triazina (fabricado por SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION, punto de fusión: 253 °C, diámetro de partícula promedio: aproximadamente 4 µm)

45 DICYANEX 1400F: dicianidamida (fabricado por Air Products and Chemicals, Inc., punto de fusión: 206 °C, diámetro de partícula promedio: 4 µm)

(Otros componentes)

50 L-070E: una mezcla de diglicidil éter de bisfenol A, una resina de fenol-novolaca y un compuesto de éster de ácido bórico (fabricado por SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION).

55 Negro de humo (pigmento inorgánico): Negro de humo Mitsubishi # 1000 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

(Preparación de la mezcla madre)

60 Se mezclaron cada uno del componente (C) y el componente (D) con JER828 en una razón de 1:1 (razón en masa). Para el mezclado se utilizó un agitador-desaireador planetario MAZERUSTAR (fabricado por KURABO INDUSTRIES LTD.).

Se amasó cada una de las mezclas obtenidas usando triple cilindro, obteniéndose de ese modo una mezcla madre.

65 [Ejemplos 1 a 8 y 10 a 13 y ejemplos comparativos 1 y 2]

ES 2 971 016 T3

<Preparación de la composición de resina epoxídica>

5 Según la formulación mostrada en las tablas 1 a 3, se pesaron los componentes y se pusieron en un matraz. Para PN-23J, PN-31J, P-0505, negro de humo, 2MZA-PW y DICYANEX 1400F, se usó la mezcla madre. Se agitaron uniformemente a temperatura ambiente los componentes pesados y puestos en el matraz, obteniéndose de ese modo una composición de resina epoxídica. Para la agitación se usó un agitador-desaireador planetario MAZERUSTAR (fabricado por KURABO INDUSTRIES LTD.).

10 Se midió la composición de resina epoxídica obtenida y se evaluó tal como sigue. Los resultados se muestran en las Tablas 1 a 3.

(Viscometría 1: medición de la viscosidad isotérmica)

15 Inmediatamente después de prepararse, se puso la composición de resina epoxídica y se selló en un recipiente hermético y se almacenó dejándola en reposo en una sala a 23 °C en un lugar protegido de la luz solar directa. Treinta minutos, 7 días y 14 días después de la preparación de la composición de resina epoxídica, se midió la viscosidad de la composición tal como se muestra a continuación.

20 Se precalentó la placa de un reómetro (fabricado por Thermo Fisher Scientific, HAAKE-MARS40) hasta 30 °C y se mantuvo tal cual estaba hasta que se estabilizó la temperatura. Después de que se encontró que la temperatura era estable, se aisló la composición de resina epoxídica en la placa, se ajustó el hueco, luego se dejó la placa tal cual estaba hasta que la fuerza normal fue de 3 N o menor, y luego se inició la medición en las siguientes condiciones. Durante 10 minutos se midieron 10 puntos y se adoptó el valor de medición final como viscosidad.

- 25
- Modo de medición: tensión constante,
 - Nivel de estrés: 300 Pa,
 - Frecuencia: 1,59 Hz,
 - Diámetro de la placa: 25 mm,
- 30
- Tipo de placa: placas paralelas,
 - Hueco entre placas: 0,5 mm.

35 La viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 30 minutos después de la preparación de la composición es una medida de las propiedades de impregnación durante la impregnación de la fibra de refuerzo con la composición de resina epoxídica. Cuanto menor sea la viscosidad, mejores serán las propiedades de impregnación.

40 La viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 7 días después de la preparación de la composición es una medida para determinar si la composición de resina epoxídica se ha convertido en un producto espesado con formación de fase B apropiada que permite que el SMC demuestre propiedades de pegajosidad o capacidad de amoldarse apropiadas. Específicamente, cuando la viscosidad está en un intervalo de 5.000 a 75.000 Pa·s, se determina que la composición de resina epoxídica se ha convertido en un producto espesado de formación de fase B apropiada.

45 La viscosidad de la composición de resina epoxídica medida a 30 °C, 14 días después de la preparación de la composición es una medida para determinar si la composición de resina epoxídica puede mantenerse en una fase B durante un largo periodo de tiempo (estabilidad de la fase B). Específicamente, cuando la viscosidad está en un intervalo de 5.000 a 75.000 Pa·s, se determina que la estabilidad de la fase B es favorable.

50 (Viscometría 2: medición de la viscosidad en condiciones de calentamiento)

55 Inmediatamente después de prepararse, se puso la composición de resina epoxídica y se selló en un recipiente hermético y se almacenó dejándola en reposo en una sala a 23 °C en un lugar protegido de la luz solar directa. Se midió la viscosidad de la composición de resina epoxídica tal como sigue 7 días y 14 días después de la preparación de la composición. La viscosidad medida en un punto en el tiempo en el que la reacción de curado de la composición de resina epoxídica está a punto de iniciarse se describe como "viscosidad al inicio de la reacción de curado". La temperatura medida en un punto en el tiempo en el que la reacción de curado de la composición de resina epoxídica está a punto de iniciarse se describe como "temperatura al inicio de la reacción de curado".

60 Se precalentó la placa de un reómetro (fabricado por Thermo Fisher Scientific, HAAKE-MARS40) hasta 25 °C y se mantuvo tal cual estaba hasta que se estabilizó la temperatura. Después de que se encontró que la temperatura era estable, se aisló la composición de resina epoxídica en una placa, se ajustó el hueco y luego se inició la medición en las siguientes condiciones.

- 65
- Modo de medición: tensión constante,

ES 2 971 016 T3

- Nivel de estrés: 300 Pa,
- Frecuencia: 1,59 Hz,
- Diámetro de la placa: 25 mm,
- Tipo de placa: placas paralelas,
- Hueco entre placas: 0,5 mm,
- Velocidad de calentamiento: se calentó la composición de resina epoxídica a 2 °C/min desde 25 °C hasta una temperatura en la que la reacción de curado de la composición estaba a punto de iniciarse (es decir, una temperatura a la que la viscosidad aumentaba rápidamente).

10 La viscosidad medida en condiciones de calentamiento es una medida de la fluidez de una resina de matriz que es, dicho de otro modo, la composición de resina epoxídica durante el moldeo a presión del SMC, y una medida de la cantidad de rebabas que se forman durante el moldeo a presión.

15 Se evaluó la temperatura al inicio de la reacción de curado basándose en los siguientes criterios de evaluación. Cuando una muestra se calificó como "A", se determinó que la resina de matriz tenía una fluidez favorable y que la cantidad de rebabas formadas durante el moldeo a presión es pequeña.

20 A (favorable): la temperatura al inicio de la reacción de curado de la composición de resina epoxídica medida después de 7 días y 14 días es de 70 °C a 115 °C.

B (defectuoso): la temperatura al inicio de la reacción de curado de la composición de resina epoxídica medida después de 7 días y 14 días es menor de 70 °C o mayor de 115 °C.

25 (Medición del tiempo de gelificación)

Inmediatamente después de prepararse, se puso la composición de resina epoxídica y se selló en un recipiente hermético y se dejó en reposo en una sala a 23 °C durante 7 días en un lugar protegido de la luz solar directa. Se dejó un cubreobjetos (fabricado por Matsunami Glass Ind., Ltd.) que tenía un grosor de 0,13 a 0,17 mm durante 120 segundos sobre una placa caliente precalentada hasta 140°C. Luego, se colocó la composición de resina epoxídica conservada durante 7 días después de prepararse, sobre el cubreobjetos, se colocó otro cubreobjetos sobre el mismo de modo que la composición de resina epoxídica se interpusiera entre los cubreobjetos, y se inició inmediatamente la medición del tiempo después de que la composición estuviera interpuesta entre los cubreobjetos. El cubreobjetos superior se movió usando unas pinzas, y se midió el tiempo que tardó el cubreobjetos en dejar de moverse y se adoptó como tiempo de gelificación de la composición de resina epoxídica a 140°C.

35 El tiempo de gelificación medido es una medida del tiempo necesario para moldear el SMC. Además, el tiempo de gelificación es una medida de la formación de rebabas durante el moldeo a presión del SMC.

40 A (favorable): el tiempo de gelificación es de 50 a 85 segundos.

B (nada mal): el tiempo de gelificación es de 30 segundos o más y menos de 50 segundos, o más de 85 segundos y 140 segundos o menos.

45 C (defectuoso): el tiempo de gelificación es menor de 30 segundos o mayor de 140 segundos.

(Fabricación del SMC)

50 Usando una rasqueta se recubrió una película portadora compuesta por polietileno con la composición de resina epoxídica con un peso de recubrimiento de 360 g/m². De esta manera, se prepararon dos láminas de películas.

55 Sobre la superficie recubierta con composición de resina epoxídica de una de las películas, se dispersaron cintas de filamentos de fibras de carbono cortadas, que se obtuvieron cortando una cinta de filamentos de fibras de carbono constituida por 3.000 filamentos (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation, TR50S 3L) en una longitud promedio de 25 mm, de modo que el peso base de la fibra de carbono fuera sustancialmente uniforme a 1.080 g/m² y la dirección de fibra de la fibra de carbono fuera aleatoria. De esta manera se obtuvo una sustancia en forma de lámina.

60 La superficie recubierta con composición de resina epoxídica de la otra película se unió a la superficie de la sustancia en forma de lámina preparada como anteriormente de modo que las cintas de filamentos de fibras de carbono cortadas se interpusieran entre las composiciones de resina epoxídica. El material laminado obtenido se prensó haciéndolo pasar entre cilindros de modo que las cintas de filamentos de fibras de carbono cortadas se impregnaran con la composición de resina epoxídica, obteniéndose de ese modo un precursor de SMC.

65 El precursor de SMC obtenido se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 7 días para que la composición de resina epoxídica en el precursor de SMC se espesara lo suficiente, obteniéndose de ese modo un SMC de 280 mm

(longitud) x 280 mm (anchura) que contenía una composición de resina epoxídica y fibra de refuerzo.

<Fabricación de material compuesto reforzado con fibra>

5 Se laminó el SMC en 2 capas, obteniéndose de ese modo un material laminado. Se cargó una hilera de moldeo de 300 mm (longitud) x 300 mm (anchura) x 2 mm (grosor) con el material laminado en una razón de carga del 65 % (razón del área del SMC con respecto al área de hilera), y se calentó y comprimió el SMC durante 5 minutos en las condiciones de una temperatura de hilera de 140 °C y una presión de 4 MPa de modo que se curase la composición de resina epoxídica, obteniéndose de ese modo un material compuesto reforzado con fibra en forma de placa plana de 300 mm x 300 mm que tiene un grosor de aproximadamente 2 mm (placa de moldeo de CFRP).

10 Se midió el material compuesto reforzado con fibra obtenido y se evaluó de la siguiente manera. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

15 (Evaluación de formación de rebabas)

Se calculó la tasa de formación de rebabas durante la fabricación del material compuesto reforzado con fibra a partir de la siguiente ecuación (I).

20 Tasa de formación de rebabas = $(X - Y) / (X) \times 100 \dots (I)$

(En la ecuación (I), X representa la masa del SMC con la que se cargó la hilera de moldeo e Y representa la masa del producto moldeado (material compuesto reforzado con fibra) extraído del molde después del moldeo).

25 Cuando el número de rebabas formadas en una hilera de moldeo es pequeño, pueden eliminarse las rebabas dentro de un corto periodo de tiempo después del moldeo. Por consiguiente, puede acortarse el ciclo de moldeo.

Se evaluó la formación de rebabas basándose en los siguientes criterios de evaluación.

30 A (favorable): la tasa de formación de rebabas es menor del 6 %.

B (defectuoso): la tasa de formación de rebabas es del 6 % o mayor.

(Evaluación de características mecánicas 1: ensayo de flexión de 3 puntos)

35 Del material compuesto reforzado con fibra se cortaron doce láminas de probetas con una anchura de 25 mm, una longitud de 100 mm y un grosor de aproximadamente 2 mm. Usando un aparato de ensayo universal (fabricado por Instron, INSTRON 5965), se midieron la resistencia a la flexión, el módulo de flexión y el alargamiento de rotura por flexión según la norma JIS K 7017 en las siguientes condiciones, y se determinó el promedio de las 12 láminas.

40 · Velocidad de la cruceta; 1 mm/minuto,
· Longitud de separación: se establece midiendo realmente el grosor del material compuesto reforzado con fibra y multiplicando el grosor por 16 (unidad: mm).

45 (Evaluación de características mecánicas 2: ensayo de tracción)

50 Del material compuesto reforzado con fibra se cortaron seis láminas de probetas con una anchura de 25 mm, una longitud de 250 mm y un grosor de aproximadamente 2 mm. Usando un aparato de ensayo universal (fabricado por Instron, INSTRON 4482), se midieron la resistencia a la tracción y el módulo de tracción según la norma JIS K 7164 en las siguientes condiciones, y se determinó el promedio de las 6 láminas.

· Longitud de separación: 150 mm,
· Calibre de deformación: KFGS-20-120-C1-11L1M2R,
· Longitud del calibre: 20 mm,
55 · Dispositivo de grabación de datos: KYOWA EDX100A,
· Velocidad de la cruceta; 2 mm/min.

(Evaluación de la resistencia al calor: ensayo de resistencia al calor)

60 Se procesó el material compuesto reforzado con fibra en una probeta de 55 mm (longitud) x 12,5 mm (anchura) y se midió a una frecuencia de medición de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min usando un reómetro (TA Instrument, Inc., ARES-RDA). La temperatura a la que aparece un pico en una curva de temperatura-tan δ se definió como temperatura de transición vítrea y se evaluó la resistencia al calor basándose en los siguientes criterios de evaluación.

65 A (favorable): la temperatura de transición vítrea es de 140 °C o mayor.

B (defectuoso): la temperatura de transición vítrea es menor de 140 °C.

ES 2 971 016 T3

[Tabla 1]

			Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Componente (A) [partes en masa]	jER828		95	95	95	95	95
	TETRAD-X		5	5	5	5	5
Componente (B) [partes en masa]	HN-2200		12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Componente (C) [partes en masa]	PN-23J		5	5	5	4	0
	PN-31J		0	0	0	0	5
	P-0505		0	0	0	0	0
Componente (D) [partes en masa]	2MZA-PW		3	5	4	4	3
	DICYANEX1400F		0	0	0	0	0
Otros componentes [partes en masa]	L-070E		0	0	0	0	0
Viscosidad isotérmica	Después de 30 minutos	Viscosidad a 30 °C [Pa·s]	5	6	5	5	5
	Después de 7 días	Viscosidad a 30 °C (b1) [Pa·s]	21.620	21.820	7.008	12.160	20.600
	Después de 14 días	Viscosidad a 30 °C (b2) [Pa·s]	12.910	25.070	11.890	41.080	40.030
	b2/b1		0,6	1,1	1,7	3,4	1,9
Viscosidad en condiciones de calentamiento	Después de 7 días	Viscosidad al inicio de la reacción de curado [Pa·s]	1	1,2	0,7	0,9	0,7
		Temperatura al inicio de la reacción de curado [°C]	99	99	99	102	104
	Después de 14 días	Viscosidad al inicio de la reacción de curado [Pa·s]	1,3	1,8	1,1	1,5	1,1
		Temperatura al inicio de la reacción de curado [°C]	99	98	97	100	103
	Evaluación de la viscosidad en condiciones de calentamiento		A	A	A	A	A
Tiempo de gelificación	Tiempo de gelificación [s]		75	70	80	90	75
	Evaluación del tiempo de gelificación		A	A	A	B	A
Características de moldeo	Tasa de formación de rebabas [%]		3,3	2,1	2,4	2,8	3,0
	Evaluación de la formación de rebabas		A	A	A	A	A
Características mecánicas	Ensayo de flexión de 3 puntos	Resistencia a la flexión [MPa]	457	421	528	449	446
		Módulo de flexión [GPa]	28	27	33	29	28
		Alargamiento por flexión en rotura [%]	1,9	1,8	1,8	1,8	1,9
	Ensayo de tracción	resistencia a la tracción [MPa]	255	276	265	265	272
		módulo de tracción [GPa]	32	32	33	37	35
Resistencia al calor	Ensayo de resistencia al calor	Temperatura de transición vítrea [°C]	150	158	152	157	155

[Tabla 2]

			Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 1
Componente (A) [partes en masa]	jER828		95	95	95	95	95
	jER807		0	0	0	0	0
	jER827		0	0	0	0	0
	TETRAD-X		5	5	5	5	5
Componente (B) [partes en masa]	HN-2200		12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Componente (C) [partes en masa]	PN-23J		0	0	0	0	0
	PN-31J		5	4	0	0	0
	P-0505		0	0	5	8	0
Componente (D) [partes en masa]	2MZA-PW		5	4	3	0	5
	DICYANEX1400F		0	0	0	0	1
Otros componentes [partes en masa]	L-070E		0	0	0	1	0
	Negro de humo		0	0	0	0	0
Viscosidad isotérmica	Después de 30 minutos	Viscosidad a 30 °C [Pa·s]	6	5	5	3	5
	Después de 7 días	Viscosidad a 30 °C (b1) [Pa·s]	15.500	15.510	41.230	10.380	17.450
	Después de 14 días	Viscosidad a 30 °C (b2) [Pa·s]	49.850	57.440	60.280	15.930	546.500
	b2/b1		3,2	3,7	1,5	1,5	31,3
Viscosidad en condiciones de calentamiento	Después de 7 días	Viscosidad al inicio de la reacción de curado [Pa·s]	0,8	0,7	1,9	2	0,3
		Temperatura al inicio de la reacción de curado [°C]	104	104	95	97	117
	Después de 14 días	Viscosidad al inicio de la reacción de curado [Pa·s]	1,4	1,3	3,6	2,5	0,4
		Temperatura al inicio de la reacción de curado [°C]	102	104	95	92	116
	Evaluación de la viscosidad en condiciones de calentamiento		A	A	A	A	B
Tiempo de gelificación	Tiempo de gelificación [s]		70	85	50	45	145
	Evaluación del tiempo de gelificación		A	A	A	B	C
Características de moldeo	Tasa de formación de rebabas [%]		2,3	2,7	3,5	5,2	6,2
	Evaluación de la formación de rebabas		A	A	A	A	B
Características mecánicas	Ensayo de flexión de 3 puntos	Resistencia a la flexión [MPa]	507	500	478	517	585
		Módulo de flexión [GPa]	30	31	30	31	32
		Alargamiento por flexión en rotura [%]	1,9	1,8	2,1	1,8	1,9
	Ensayo de tracción	resistencia a la tracción [MPa]	261	267	258	271	275
		módulo de tracción [GPa]	36	33	35	37	38
Resistencia al calor	Ensayo de resistencia al calor	Temperatura de transición vítrea [°C]	156	156	160	153	157

ES 2 971 016 T3

[Tabla 3]

		Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	
Componente (A) [partes en masa]	jER828	0	0	0	0	
	jER807	97	0	93	97	
	jER827	0	95	0	0	
	TETRAD-X	3	5	7	3	
Componente (B) [partes en masa]	HN-2200	14	11	12	13	
Componente (C) [partes en masa]	PN-23J	4	4	4	4	
	PN-31J	0	0	0	0	
	P-0505	0	0	0	0	
Componente (D) [partes en masa]	2MZA-PW	4	4	4	4	
	DICYANEX1400F	0	0	0	0	
Otros componentes [partes en masa]	L-070E	0	0	0	0	
	Negro de humo	0	0,15	0	0	
Viscosidad isotérmica	Después de 30 minutos	Viscosidad a 30 °C [Pa·s]	4	7	4	5
	Después de 7 días	Viscosidad a 30 °C (b1) [Pa·s]	3.240	5.250	1.090	1.670
	Después de 14 días	Viscosidad a 30 °C (b2) [Pa·s]	3.300	6.150	2.040	1.830
		b2/b1	1,0	1,2	1,9	1,1
Viscosidad en condiciones de calentamiento	Después de 7 días	Viscosidad al inicio de la reacción de curado [Pa·s]	0,8	0,5	1,5	0,7
		Temperatura al inicio de la reacción de curado [°C]	101	100	100	101
	Después de 14 días	Viscosidad al inicio de la reacción de curado [Pa·s]	0,9	0,7	0,7	0,8
		Temperatura al inicio de la reacción de curado [°C]	98	99	99	98
	Evaluación de la viscosidad en condiciones de calentamiento		A	A	A	A
Tiempo de gelificación	Tiempo de gelificación [s]		55	95	55	50
	Evaluación del tiempo de gelificación		A	B	A	A
Características de moldeo	Tasa de formación de rebabas [%]		1,8	3,3	2,2	2,0
	Evaluación de la formación de rebabas		A	A	A	A
Características mecánicas	Ensayo de flexión de 3 puntos	Resistencia a la flexión [MPa]	509	505	441	749
		Módulo de flexión [GPa]	33	40	35	38
		Alargamiento por flexión en rotura [%]	1,8	1,4	1,5	1,5
	Ensayo de tracción	resistencia a la tracción [MPa]	371	360	-	-
		módulo de tracción [GPa]	35	38	-	-
Resistencia al calor	Ensayo de resistencia al calor	Temperatura de transición vítrea [°C]	156	166	160	157

Las composiciones de resina epoxídica usadas en los ejemplos 1 a 8 y 10 a 13 se sometieron a formación de fase B de manera apropiada 7 días después de la preparación de las composiciones, y presentaron propiedades de pegajosidad y capacidad de amoldarse apropiadas cuando las composiciones se convirtieron en el SMC. Además, las propiedades de pegajosidad y capacidad de amoldarse de las composiciones presentadas 14 días después de la preparación de las composiciones no fueron muy diferentes de las presentadas 7 días después de la preparación de las composiciones. Además, la fluidez de la resina de matriz durante el moldeo a presión del SMC fue equivalente a la fluidez de las composiciones. Tal como resulta evidente a partir de los resultados de la medición de la viscosidad en condiciones de calentamiento, la fluidez es estable.

En el SMC obtenido en los ejemplos 1 a 8 y 10 a 13, el tiempo de gelificación de la composición de resina epoxídica fue de 30 a 140 segundos, y la resina de matriz presentó propiedades de curado rápido favorables. Por tanto, al fabricar un material compuesto reforzado con fibra, el SMC podría moldearse en un corto periodo de tiempo.

Además, se formaron pocas rebabas en productos moldeados a presión (material compuesto reforzado con fibra) del SMC obtenido en los ejemplos 1 a 8 y 10 a 13, lo que demostró que el SMC obtenido en los ejemplos 1 a 13 tiene una alta productividad. Tal como resulta evidente a partir de los resultados de la medición del tiempo de gelificación, las propiedades de curado rápido y la productividad son excelentes.

A partir del SMC obtenido en los ejemplos 1 a 8 y 10 a 13, se obtuvieron materiales compuestos reforzados con fibra excelentes en cuanto a las características mecánicas y la resistencia al calor.

Las propiedades de pegajosidad y capacidad de amoldarse del ejemplo comparativo 1 y su capacidad de manipulación resultante del cambio temporal de las propiedades de pegajosidad y capacidad de amoldarse fueron sustancialmente las mismas que las de los ejemplos. Sin embargo, en el ejemplo comparativo 1, se formaron grandes cantidades de rebabas durante el moldeo del SMC.

El tiempo de gelificación y la temperatura al inicio de la reacción de curado de la composición de resina epoxídica en el ejemplo comparativo 1 fueron significativamente diferentes de los de los ejemplos 1 a 8 y 10 a 13, lo que mostró que las propiedades de curado de la composición de resina epoxídica están correlacionadas con la cantidad de rebabas formadas. Tal como resulta evidente a partir de los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos, controlando apropiadamente las propiedades de curado de la composición de resina epoxídica, es decir, controlando el tiempo de gelificación y la temperatura al inicio de la reacción de curado de la composición de resina epoxídica, pudieron cambiarse las propiedades de moldeo del SMC.

[Aplicabilidad industrial]

El compuesto para el moldeo de láminas de la presente invención inhibe la formación de rebabas durante el moldeo a presión. Además, la composición de resina epoxídica usada para fabricar el compuesto para el moldeo de láminas es un material que tiene propiedades de impregnación de fibras de refuerzo excelentes, presenta propiedades de pegajosidad y capacidad de amoldarse excelentes después de la formación de fase B, tiene una excelente estabilidad en la fase B (fluidez durante el moldeo a presión), presenta propiedades de curado rápido excelentes durante el calentamiento (permanece en una hilera durante un corto periodo de tiempo durante el moldeo a presión), produce un producto moldeado a presión con resistencia al calor excelente y tiene una productividad extremadamente alta. Además, debido a sus características mecánicas y resistencia al calor excelentes después del curado, el compuesto para el moldeo de láminas de la presente invención es adecuado como materia prima de piezas estructurales para industrias y automóviles.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto para el moldeo de láminas, que comprende:
5 una composición de resina epoxídica; y
fibra de refuerzo,
10 en el que la composición de resina epoxídica es una composición preparada a partir de los siguientes componente (A), componente (B), componente (C) y componente (D),
componente (A): una resina epoxídica que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm,
15 componente (B): un anhídrido de ácido que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm, y
componente (C): un agente de curado que tiene un punto de fusión que se mide según la descripción de 40 °C o mayor y menor de 180 °C,
20 componente (D): un agente de curado que tiene un punto de fusión que se mide según la descripción de 180 °C a 300 °C.
2. Compuesto para el moldeo de láminas según la reivindicación 1,
25 en el que el componente (D) es al menos un compuesto seleccionado de compuestos basados en diciandiamida e imidazol.
3. Compuesto para el moldeo de láminas según las reivindicaciones 1 ó 2,
30 en el que el componente (C) comprende un agente de curado que tiene un punto de fusión de 40 °C o mayor y 120 °C o menor.
4. Compuesto para el moldeo de láminas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
35 en el que el componente (B) contiene de 0,1 a 0,5 equivalentes de grupos anhídrido de ácido con respecto a 1 equivalente de grupos epoxi contenidos en la composición de resina epoxídica.
5. Compuesto para el moldeo de láminas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
40 en el que la composición de resina epoxídica contiene del 1 al 30 % en masa del componente (B) y del 1 al 10 % en masa del componente (C) con respecto a la masa total de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica.
6. Compuesto para el moldeo de láminas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la
45 composición de resina epoxídica contiene del 0,1 al 10 % en masa del componente (D) con respecto a la masa total de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica.
7. Masa para el moldeo de láminas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
50 en la que el componente (A) comprende una resina epoxídica basada en glicidilamina, y
el contenido de la resina epoxídica basada en glicidilamina contenida en el componente (A) es del 1 % al 30 % en masa con respecto a la masa total (100 % en masa) del componente (A).
8. Compuesto para el moldeo de láminas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la
55 composición de resina epoxídica está espesada.
9. Compuesto para el moldeo de láminas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
60 en el que la viscosidad de la composición de resina epoxídica que se mide según la descripción a 30 °C, 30 minutos después de la preparación es de 0,5 a 15 Pa·s.
10. Compuesto para el moldeo de láminas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,
65 en el que la viscosidad de la composición de resina epoxídica al inicio de la reacción de curado es de 0,4 a 100 Pa·s, en el que se mide la viscosidad tal como se describe en la descripción.

11. Método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que comprende la etapa de moldear a presión el compuesto para el moldeo de láminas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 5 12. Método de producción del compuesto para el moldeo de láminas según las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo el método preparar una composición de resina epoxídica e impregnar fibra de refuerzo con la composición de resina epoxídica,
- 10 en el que la composición de resina epoxídica es una composición preparada a partir de los siguientes componente (A), componente (B), componente (C) y componente (D):
- componente (A): una resina epoxídica que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm,
- 15 componente (B): un anhídrido de ácido que permanece en estado líquido a 25 °C y 1 atm,
- componente (C): un agente de curado que tiene un punto de fusión que se mide según la descripción de 40 °C o mayor y menor de 180 °C, y
- 20 componente (D): un agente de curado que tiene un punto de fusión que se mide según la descripción de 180 °C a 300 °C.
13. Método según la reivindicación 12,
- 25 en el que el componente (D) es al menos un compuesto seleccionado de compuestos basados en dicianidamida e imidazol.
14. Método según las reivindicaciones 12 ó 13,
- 30 en el que el componente (C) comprende un agente de curado que tiene un punto de fusión de 40 °C o mayor y 120 °C o menor.
15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14,
- 35 en el que el componente (B) contiene de 0,1 a 0,5 equivalentes de grupos anhídrido de ácido con respecto a 1 equivalente de grupos epoxi contenidos en la composición de resina epoxídica.
16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15,
- 40 en el que la composición de resina epoxídica contiene del 1 al 30 % en masa del componente (B) y del 1 al 10 % en masa del componente (C) con respecto a la masa total de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica.
17. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16,
- 45 en el que la composición de resina epoxídica contiene del 0,1 al 10 % en masa del componente (D) con respecto a la masa total de la resina epoxídica contenida en la composición de resina epoxídica.
18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17,
- 50 en el que el componente (A) comprende una resina epoxídica basada en glicidilamina en una cantidad del 1 % al 30 % en masa.
19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, comprendiendo el método además espesar la composición de resina epoxídica después de la impregnación.
- 55