



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 412**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01921960 .9**

86 Fecha de presentación : **20.04.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1275674**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2003**

54

Título: **Composición de resina epoxi y prepreg fabricado con la composición de resina epoxi.**

30

Prioridad: **21.04.2000 JP 2000-121163**
17.01.2001 JP 2001-9389

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73

Titular/es: **mitsubishi rayon Co., Ltd.**
6-41, Konan 1-chome
Minato-ku, Tokyo 108-8506, JP

72

Inventor/es: **Goto, Kazuya;**
Hayashi, Shigetsugu;
Saito, Tadayoshi;
Kaneko, Takashi;
Mitani, Kazutami;
Wakabayashi, Koki y
Takagi, Yasuo

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 281 412 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).

ES 2 281 412 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxi y prepreg fabricado con la composición de resina epoxi.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxi que es apropiada para la aplicación como una resina matriz para materiales compuestos reforzados con fibras, y a un prepreg que la emplea.

10 **Antecedentes de la invención**

Los materiales compuestos reforzados con fibras se utilizan en un amplio campo de aplicaciones, desde deportes y asuntos relacionados con el ocio a asuntos de transporte tales como en aviones, y para aplicaciones industriales. Los métodos de moldeo que usan moldes son los métodos de moldeo más comunes para tales materiales compuestos reforzados con fibras.

Los ejemplos de tales métodos incluyen el método de deposición a mano en el que un material de fibra de refuerzo tal como una tela se impregna con una resina mientras se deposita en un molde, o se deposita en un molde un "prepreg" de un material de fibra de refuerzo pre-impregnado con una resina, y después de repetir este procedimiento, se cura y desprende del molde para obtener un artículo moldeado; el método de moldeo de transferencia de resina en el que se coloca un material de fibra de refuerzo en un molde, se inyecta con una resina y se cura y a continuación se desprende del molde para obtener un artículo moldeado; y el método del compuesto de moldeo en el que un material de fibra de refuerzo cortado en fibras cortas se mezcla con una resina para preparar un material de moldeo que se inyecta en un molde y a continuación se cura y desprende del molde para obtener un artículo moldeado.

Los moldes usados para tales métodos de moldeo están hechos de varios materiales tales como metal, resina o madera. Los moldes de metal exhiben excelente resistencia térmica y durabilidad pero son costosos debido al esfuerzo y trabajo requerido para su fabricación, mientras que los moldes de resina y los moldes de madera tienen la ventaja de una disponibilidad más barata a pesar de la inferior resistencia térmica y durabilidad.

Para cumplir los crecientes requerimientos de los últimos años, ha sido frecuente emplear moldes de resina disponiblemente baratos para la producción incrementada de varios tipos de artículos moldeados a pequeña escala, mientras que los moldes de madera se usan a veces para el moldeo de materiales compuestos reforzados con fibras de gran tamaño para barcos y similares.

Los métodos de moldeo que emplean tales moldes de resina o moldes de madera no permiten el moldeo a alta temperatura debido a la resistencia térmica inadecuada de los moldes de madera o resina mismos, y por lo tanto no se puede aplicar para el moldeo de artículos con alta resistencia térmica.

Como método para obtener artículos moldeados hechos de materiales compuestos reforzados con fibras con alta resistencia térmica usando moldes de resina o madera de baja resistencia térmica, se ha propuesto un método en el que se utiliza un molde de baja resistencia térmica para el curado primario a una temperatura relativamente baja de 100°C o inferior para preparar el artículo moldeado curado primario, después de lo cual el artículo moldeado curado primario se desprende del molde de baja resistencia térmica y subsecuentemente se deja reposar en una atmósfera de alta temperatura para el curado secundario, y este método se ha ensayado para el moldeo de artículos moldeados de gran tamaño que requieren alta resistencia térmica, tales como artículos destinados a la industria naval y aeroespacial.

Incidentalmente, cuando tales métodos de moldeo que emplean métodos de curado que comprenden tanto curado primario como curado secundario se llevan a cabo usando prepregs, es esencial que el prepreg se cure durante un corto tiempo a una temperatura relativamente baja de 100°C o inferior para conseguir un curado desprendible, para obtener un producto curado con alta resistencia térmica por curado secundario a alta temperatura, y para asegurar que el prepreg mismo tenga excelente estabilidad y manejabilidad satisfactoria a temperatura ambiente.

El documento JP 58 168620 describe una composición de resina epoxi que comprende una resina epoxi, un aducto de dietilaminopropilamina/compuesto epoxi y un compuesto de diamina aromática.

El documento JP-A-10045925 describe un método para la preparación de un prepreg usando una composición de resina que comprende una resina epoxi, diaminofenilsulfona e imidazoles encapsulados.

En vista de estas circunstancias, numerosos documentos técnicos tales como la publicación de Patente Japonesa sin examinar HEI N° 11-302412, por ejemplo, han descrito composiciones de resina que son relativamente estables a temperatura ambiente y curables a temperaturas comparativamente bajas de 70-100°C, y aunque estas composiciones de resina son todas curables a baja temperatura y dan productos curados primarios con excelentes propiedades mecánicas, no exhiben resistencia térmica adecuada incluso durante el curado secundario subsecuente a alta temperatura.

Por otra parte, las composiciones de resina convencional que dan productos curados con resistencia térmica satisfactoria han sido también problemáticas porque se requiere mucho tiempo para un curado primario desprendible a relativamente bajas temperaturas de 100°C e inferiores.

ES 2 281 412 T3

Es un objetivo de la invención por lo tanto proporcionar composiciones de resina epoxi que no requieren un largo tiempo para obtener productos curados desprendibles por curado primario a una temperatura relativamente baja de 100°C o inferior, mientras da productos curados con alta resistencia térmica por curado secundario, poseyendo también las composiciones de resina epoxi propiedades tales como una estabilidad satisfactoria a temperatura ambiente y una manejabilidad satisfactoria de sus prepregs obtenidos impregnándolas en materiales de fibra de refuerzo, así como para proporcionar prepregs que comprenden materiales de fibra de refuerzo impregnada con las composiciones de resina epoxi.

Este objetivo se puede conseguir por medio de composiciones de resina epoxi de la invención que tienen la constitución descrita a continuación.

Específicamente, una composición de resina epoxi según la invención es una composición de resina epoxi, que comprende los siguientes componentes (a), (b) y (c), que es curable en dos etapas.

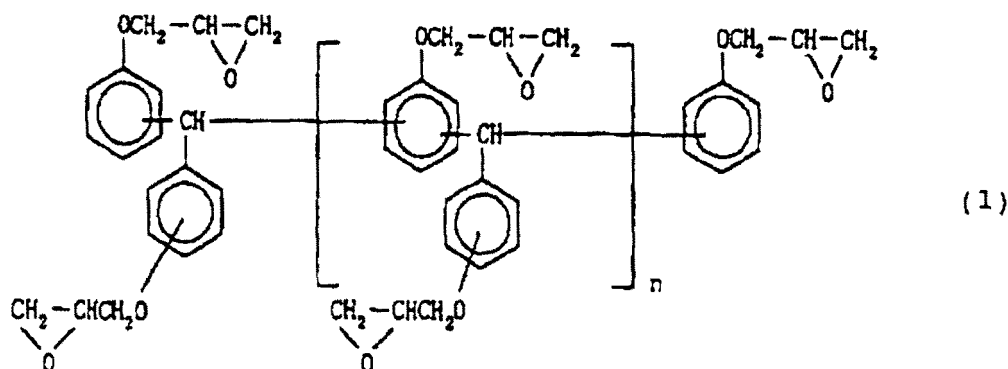
(a): Una resina epoxi

(b): Un agente de curado latente con poder de curado a 100°C o inferior

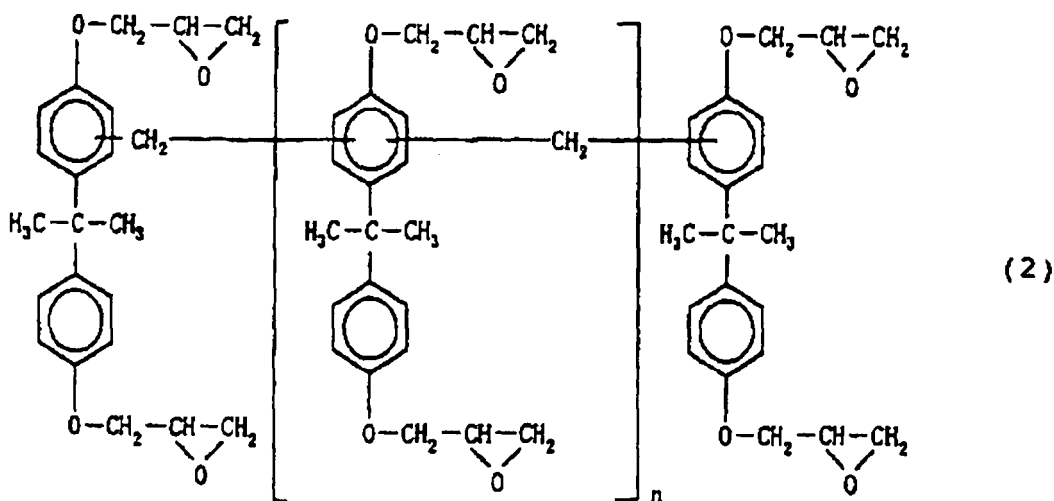
(c): 4,4'-diaminodifenilsulfona.

En la composición de resina epoxi de la invención que tienen la constitución anteriormente mencionada, la proporción de mezcla de componente (a), componente (b) y componente (c) es preferentemente de 3-40 partes en peso de componente (b) y de 10-40 partes en peso de componente (c) a 100 partes en peso de componente (a).

La resina epoxi como componente (a) es una resina epoxi que contiene por lo menos 40% en peso de una resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad, y la resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad es preferentemente una resina epoxi que contiene por lo menos una seleccionada de resinas epoxi de tipo novolac representada por la fórmula química (1) a continuación, resinas epoxi de tipo novolac representadas por la fórmula química (2) a continuación, y tetraglicidildiaminodifenilmetano.



en la que n representa un número 0 o mayor,



en la que n representa un número 0 o mayor.

ES 2 281 412 T3

El agente de curado latente (b) tiene una característica tal que una composición de resina epoxi obtenida mezclando uniformemente 100 partes en peso de una resina epoxi líquida del tipo de bisfenol A con 184-194 equivalentes de epoxi y 20 partes en peso del agente de curado tiene una temperatura a la cual aparece calor generado en el curado, desviada de la línea base en un diagrama de DSC, de 100°C o inferior cuando se mide por DSC el calor generado al curar en condiciones de elevación de la temperatura de 10°C/min.

El agente de curado latente como componente (b) es preferentemente un agente de curado del tipo de aducto de amina, o si no el agente de curado latente del componente (b) es preferentemente un agente de curado microcapsular.

El componente (c) es 4,4'-diaminodifenilsulfona.

La composición de resina epoxi según la invención comprende adicional y preferentemente un acelerador de curado como componente (d).

La viscosidad de una composición de resina epoxi de la invención, cuando se prepara la composición de resina epoxi y se deja reposar a 25°C durante 3 semanas, es preferentemente no mayor del doble de la viscosidad inmediatamente después de la preparación de la composición de resina.

Además, la composición de resina epoxi de la invención preferentemente da un producto curado con un grado de curado de por lo menos 70% cuando se obtiene por curado primario durante no más de 10 horas a una temperatura de 100°C o inferior, y preferentemente da un producto curado con una resistencia a la cizalladura por tracción (resistencia de adherencia) de por lo menos 10 MPa según JIS-K-6848 y JIS-K-6850.

Un prepreg según la invención comprende un material de fibra de refuerzo impregnado con la composición de resina epoxi que tiene la constitución descrita anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

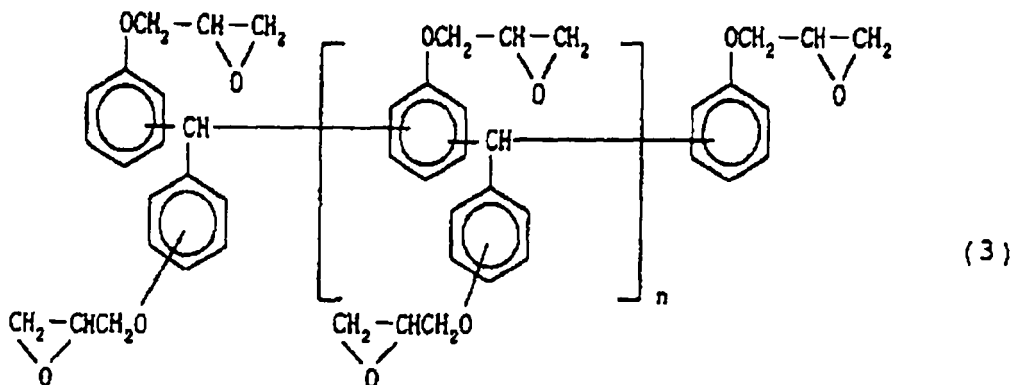
La Fig. 1 es un gráfico usado para determinar la Tg de un producto curado de la intersección entre la tangente del gráfico para el producto curado en un estado vítreo y la tangente del gráfico en el área de transición.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

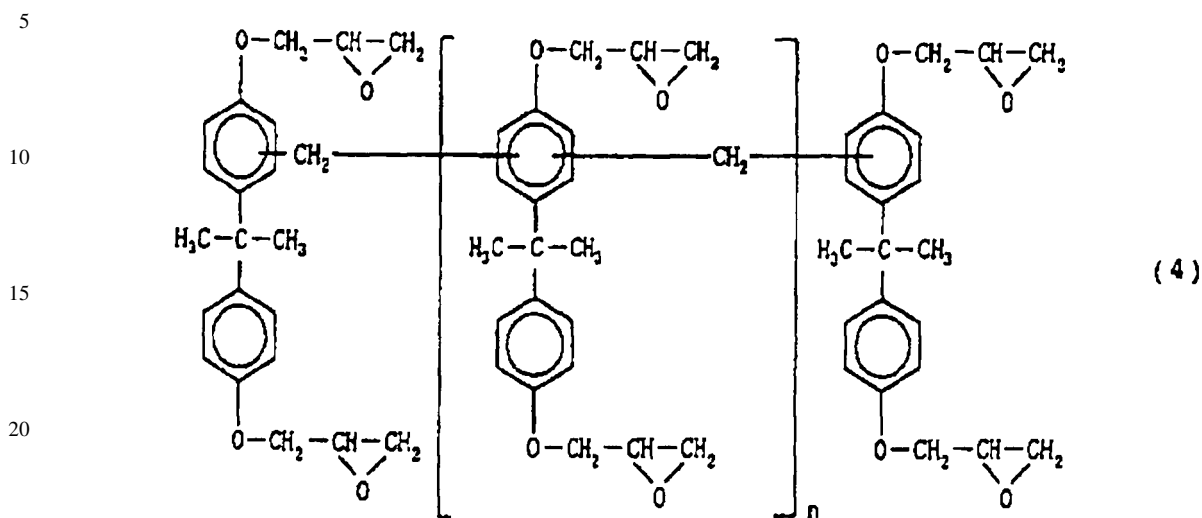
La resina epoxi como componente (a) de la composición de resina epoxi según la invención no está particularmente restringida, y se puede usar una resina epoxi del tipo bisfenol, tipo novolac, tipo cresol-novolac o tipo aminoglicidilo. La resina epoxi usada como componente (a) es una que contiene por lo menos 40% en peso de una resina epoxi trifuncional o mayor funcionalidad para conseguir excelente resistencia térmica para productos curados obtenidos por curado secundario.

Si el contenido de la resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad en la resina epoxi del componente (a) es menor del 40% en peso, el producto curado obtenido por curado secundario puede no poseer suficiente resistencia térmica. La resina epoxi compuesta principalmente de una resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad es por lo tanto una que contiene la resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad al 40% en peso o más en la resina epoxi del componente (a), y más preferentemente es una que contiene la resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad al 60% en peso o más en la resina epoxi del componente (a).

Como resinas epoxi trifuncionales o de mayor funcionalidad se pueden mencionar tetraglicidildiaminodifenilmetano, resinas epoxi del tipo de aminofenol, resinas epoxi del tipo de aminocresol, resinas epoxi del tipo de fenol/novolac, resinas epoxi del tipo de cresol/novolac y resinas epoxi representadas por las siguientes fórmulas químicas (3) y (4).



en la que n representa un número 0 o mayor,



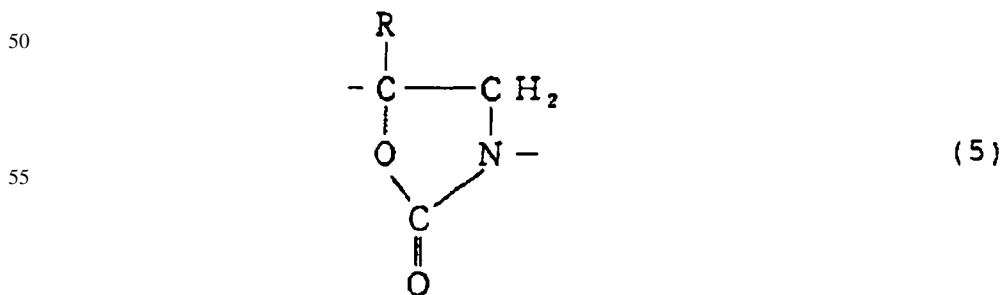
en la que n representa un número 0 o mayor.

30 Particularmente preferidas como resinas epoxi trifuncionales o de mayor funcionalidad son resinas epoxi del tipo novolac representadas por la fórmula química (3) anterior y/o tetraglicidildiaminodifenilmetano.

35 Como resinas epoxi distintas de las resinas epoxi trifuncionales en la resina epoxi del componente (a) se pueden mencionar, por ejemplo, resinas epoxi del tipo bisfenol, resinas epoxi del tipo de bisfenol hidrogenado, resinas epoxi del tipo de bifenol y resinas epoxi del tipo de naftalenodiol, pero para más alta resistencia térmica del producto curado obtenido por curado secundario, se prefiere usar una resina epoxi que tiene una estructura de la cadena principal relativamente rígida tal como una resina epoxi del tipo de bifenol o resina epoxi del tipo de naftalenodiol.

40 Cuando se usa, por ejemplo, una resina epoxi del tipo bisfenol S que tiene una estructura de SO₂ o el pre-(producto de reacción) de una diamina aromática y una resina epoxi del tipo de bisfenol, el curado secundario da un producto curado con comparativamente alta resistencia térmica y excelente tenacidad.

45 Cuando se usa una resina epoxi que tiene un anillo de oxazolidona como se representa por la siguiente fórmula general (5), la composición de resina epoxi exhibe una adhesión satisfactoria con materiales de fibra de refuerzo, dando como resultado un material compuesto reforzado con fibras con excelentes propiedades mecánicas.



en la que R representa hidrógeno o un grupo alquilo.

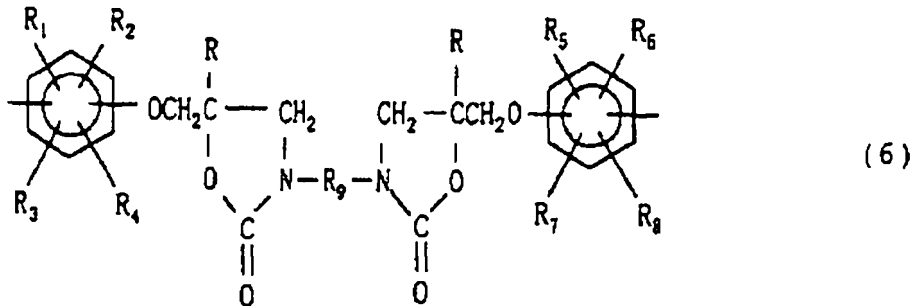
65

Cuando la resina epoxi con un anillo de oxazolidona es una resina epoxi compuesta de una unidad representada por la fórmula química (6) a continuación, la composición de resina epoxi exhibe adhesión incluso más satisfactoria con materiales de fibra de refuerzo, dando como resultado un material compuesto reforzado con fibras con incluso más excelentes propiedades mecánicas.

5

10

15



20

en la que cada R independientemente representa hidrógeno o un grupo alquilo, R₁-R₈ cada uno independientemente representa un halógeno o un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1-4 carbonos, y R₉ representa un grupo de fórmula química (7) u (8) a continuación.

25

30

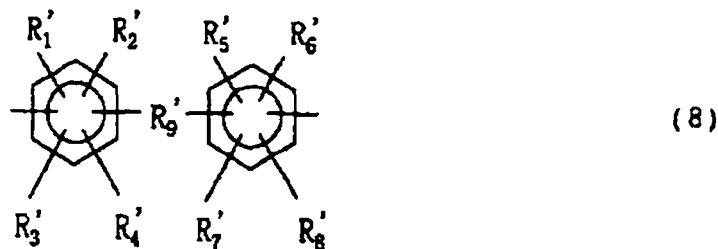


35

en la que R'₁-R'₄ cada uno independientemente representa hidrógeno o un grupo alquilo de 1-4 carbonos.

40

45



50

en la que R'₁-R'₉, cada uno independientemente representa hidrógeno o un grupo alquilo de 1-4 carbonos, y R'₉ representa un enlace sencillo, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -SO-, -S- o -O-.

55

Como resinas epoxi con anillos de oxazolidona representados por la fórmula química (5) anterior se pueden mencionar ARALDITE XAC4151 y XAC4152, de Asahi-Ciba.

60

El agente de curado del componente (b) es un agente de curado latente con poder de curado a 100°C o menos. Esto es, el agente de curado del componente (b) posee poder de curado a hasta 100°C y tiene reactividad latente térmica, o latencia.

65

El poder de curado de un agente de curado a 100°C o menos se identifica de la siguiente manera. Específicamente, una composición de resina epoxi se obtiene mezclando uniformemente 100 partes en peso de una resina epoxi líquida del tipo de bisfenol A con 184-194 equivalentes epoxi (por ejemplo, Epikote 828 de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.) y 20 partes en peso del agente de curado, y a continuación se mide por DSC el calor generado al curar en condiciones de elevación de la temperatura de 10°C/min y se juzga que el agente de curado tiene poder de curado

ES 2 281 412 T3

a 100°C o menos si la temperatura a la que aparece el calor generado en el curado, desviada de la línea base en un diagrama DSC, es 100°C o menos. Se prefiere usar un agente de curado con una temperatura inicial del calor generado de curado de 90°C o menos para obtener una composición de resina epoxi con reactividad satisfactoria a 90°C o menos.

5

Si un agente de curado tiene reactividad latente térmica, o latencia, entonces no sufrirá virtualmente ninguna reacción a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. La latencia de un agente de curado que no sufre virtualmente reacción cerca de temperatura ambiente se puede confirmar de la siguiente manera. Específicamente, se obtiene una composición de resina epoxi mezclando uniformemente 100 partes en peso de una resina epoxi líquida del tipo de bisfenol A con 184-194 equivalentes de epoxi (por ejemplo, Epikote 828 de Japan Epoxi Resins Co., Ltd) y 20 partes en peso del agente de curado, y el agente de curado se puede decir que tiene latencia si la viscosidad después de reposar a 30°C durante 3 semanas no es mayor del doble de la viscosidad antes de reposar. Reactividad latente más excelente y favorable es exhibida por un agente de curado en el que la viscosidad no es mayor de 1,5 veces la viscosidad antes de reposo, después de que la composición de resina epoxi se ha dejado reposar a 30°C durante 3 semanas.

15

La viscosidad de la composición de resina epoxi que contiene el agente de curado se mide de la siguiente manera. Específicamente, se usa un DSR-200 de Rheometrics o un aparato de medida con rendimiento igual a él para medidas de la viscosidad isotérmica a 30°C usando dos placas de disco de 25 mm de diámetro con una distancia entre las placas de disco de 0,5 mm, en condiciones con una velocidad de cizalladura de 10 radianes/s, y los datos se registran 10 minutos después del comienzo de la medida. La viscosidad de la composición de resina epoxi que se está midiendo se determina por este método antes y después de dejarla reposar a 30°C durante 3 semanas, y se determina la presencia o ausencia de reactividad latente.

20

El agente de curado como componente (b) no está particularmente restringido con tal de que posea poder de curado hasta a 100°C y tenga reactividad latente térmica, como se explica anteriormente, pero usar un agente de curado microcapsular puede dar una composición de resina epoxi según la invención con un excelente equilibrio entre curabilidad a 90°C y menos y estabilidad cerca de temperatura ambiente. Los productos Novacure HX3721 y HX3722 de Asahi-Ciba Co., Ltd. se pueden mencionar como agentes de curado para componente (b) que tienen excelente poder de curado a hasta 100°C y latencia a temperatura ambiente, y que forman microcápsulas.

25

30

Una composición de resina epoxi que usa un agente de curado del tipo de aducto de amina como agente de curado del componente (b) es incluso más apropiada para proporcionar poder de curado a 90°C o menos y estabilidad satisfactoria cerca de temperatura ambiente. Como agentes de curado del tipo de aducto de amina se pueden mencionar Fujicure FXE1000 y FXE1030 de Fuji Chemical Industry Co., Ltd., PN-23 de Ajinomoto Co., Inc., ACR Hardener H-3615, H-4070, H-3293, H-3366, H-3849 y H-3670, A.C.R. Co. Ltd., y Cureduct P-0505 de Shikoku Chemical Industries, Inc.

35

Si el contenido del agente de curado latente como componente (b) es menor de 3 partes en peso a 100 partes en peso de la resina epoxi del componente (a), el curado primario tenderá a ser insuficiente a temperaturas de 100°C o inferiores, mientras que si es mayor de 40 partes en peso, la estabilidad de la composición de resina a temperatura ambiente tenderá a ser reducida, y por lo tanto el intervalo es 3-40 partes en peso. Esto se refiere, por supuesto, al peso solo del agente de curado como componente efectivo en los casos en los que se obtiene un agente de curado de tipo de pasta por premezcla del agente de curado con una resina epoxi de baja viscosidad.

40

45

En una etapa de curado primario a relativamente baja temperatura durante un periodo de tiempo relativamente corto, la composición de resina epoxi de la invención se cura de una manera desprendible por la acción del agente de curado del componente (b), y a continuación en un curado secundario subsiguiente a alta temperatura, el producto curado desprendible se convierte por la acción de 4,4'-diaminodifenilsulfona, es decir, el componente (c), en un producto curado con una estructura completamente reticulada que exhibe alta resistencia térmica, es decir, un producto curado con una alta temperatura de transición vítrea y excelente rigidez a alta temperatura.

50

Si el contenido de 4,4'-diaminodifenilsulfona, es decir, el componente (c), es menos de 10 partes en peso a 100 partes en peso de resina epoxi de componente (a), el producto curado obtenido por el curado secundario tenderá a tener una temperatura de transición vítrea más baja y/o rigidez reducida a alta temperatura, mientras que si es mayor de 40 partes en peso, el producto curado obtenido por el curado secundario tendrá más restos amina sin reaccionar y por lo tanto higroscopicidad aumentada o mayor fragilidad, y por lo tanto el intervalo es 10-40 partes en peso.

55

60

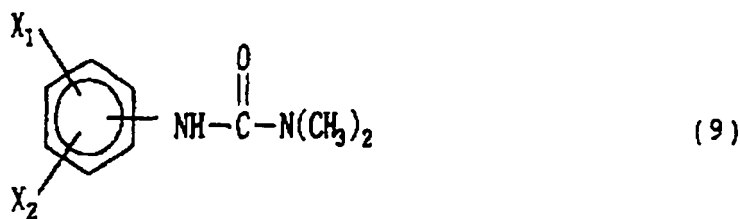
La composición de resina epoxi de la invención puede contener también un acelerador de curado como componente (d) para acelerar el curado para el producto curado primario. Como componente (d) puede contener un acelerador de curado que comprende, por ejemplo, un compuesto de urea, compuesto de ciano, compuesto de hidrazida, anhídrido de ácido o similares.

65

En particular, si se usa un compuesto de urea como acelerador de curado del componente (d) es posible obtener una composición de resina epoxi con excelente curabilidad primaria a relativamente bajas temperaturas, sin sacrificar la estabilidad de la composición de resina a temperatura ambiente. Son especialmente preferidos como compuestos de

ES 2 281 412 T3

urea para ser incluidos en el acelerador de curado del componente (d) los compuestos de urea aromáticos, e incluso más preferidos son los compuestos representados por la siguiente fórmula química (9)



en la que x_1 y x_2 representan hidrógeno o cloro, siendo X_1 y X_2 iguales o diferentes.

La viscosidad de la composición de resina epoxi de la invención, cuando se ha preparado la composición de resina epoxi y se ha dejado reposar a 25°C durante 3 semanas, es preferentemente no mayor del doble de la viscosidad inmediatamente después de la preparación de la composición de resina. La composición tiene excelente estabilidad a temperatura ambiente, y se cura preferentemente de una manera desprendible por curado primario durante no más de 5 horas a 100°C o menos, más preferentemente se cura de una manera desprendible por curado primario durante no más de 5 horas a 100°C o menos, desde el punto de vista del ciclo de moldeo, e incluso más preferentemente se cura de una manera desprendible por curado primario durante no más de 5 horas a 90°C o menos.

La viscosidad de la composición de resina epoxi, cuando se ha preparado y dejado reposar a 25°C durante 3 semanas, es incluso más preferentemente no mayor de 1,5 veces la viscosidad inmediatamente después de la preparación de la composición de resina, durante una vida útil más larga de la composición de resina epoxi.

La viscosidad de la composición de resina epoxi se mide de la siguiente manera. Se mide la viscosidad η_i de la composición de resina epoxi a 40°C inmediatamente después de la preparación usando un Rheometrics DSR-200 o un aparato con rendimiento equivalente a él, con placas paralelas a una frecuencia de 10 radianes/s, y a continuación la composición de resina epoxi se deja reposar en una cámara termostática a 25°C durante 3 semanas, después de lo cual se mide la viscosidad η a 40°C de la misma manera y se determina el incremento de viscosidad como η/η_i .

El siguiente método se usa para determinar si la composición de resina epoxi se cura o no de una manera desprendible por el curado primario. Específicamente, se juzga que el curado es desprendible si el grado de curado es por lo menos 70%, como se determina por la fórmula: grado de curado (%) = $\{(E_i)-(E_1)\} \times 100/E_i$, en la que el calor generado en el curado (E_i) de la composición de resina epoxi preparada y el calor generado en el curado primario (E_1) de la composición de resina epoxi se miden usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC), o si la resistencia a la cizalladura por tracción (resistencia de adherencia) del producto curado primario de la composición de resina epoxi es por lo menos 10 MPa según JIS-K-6848 y JIS-K-6850.

La medida de la resistencia a la cizalladura por tracción (resistencia de adherencia) del producto curado primario de la composición de resina epoxi según JIS-K-6848 y JIS-K-6850 se consigue usando una muestra fabricada puliendo la sección de solapamiento de 12,5 mm de una placa de aluminio de 25x100x1,5 mm (A2024P especificada por JIS-H-4000) con papel de lija (n° 240) y desengrasándola con acetona, revistiendo uniformemente la composición de resina epoxi que se va a medir sobre la sección de solapamiento, combinándola con la sección de solapamiento de otra placa de aluminio pulida y desengrasada de la misma manera, y sometiendo a continuación estas a curado primario mientras están fijadas a una presión de 1 kgf/cm² y enfriando lentamente hasta temperatura ambiente.

La composición de resina epoxi de la invención es preferentemente una con una temperatura de transición vítrea de 150°C o superior ya que el producto curado se obtiene sometiendo el producto primario curado a una baja temperatura de 100°C o inferior a curado secundario a una temperatura de 130°C o superior. Se exhibe particularmente excelente resistencia térmica si el producto curado de la composición de resina epoxi tiene una temperatura de transición vítrea de 180°C o más cuando se cura por curado secundario a 150°C o superior (por ejemplo, 180°C). El tiempo de curado para el curado secundario no está particularmente restringido, pero es preferentemente no mayor de 10 horas y más preferentemente no mayor de 5 horas.

La temperatura de transición vítrea del producto curado se mide por el siguiente método. Específicamente, se usa un Rheometrics RDA-700 o un aparato de medida de viscoelasticidad con rendimiento equivalente a él para medir el módulo elástico de almacenamiento (G') a varias temperaturas cuando la temperatura del producto curado que se va a medir se eleva de una manera paso a paso. La temperatura se eleva en 5°C/paso, y en cada paso, se toma la medida a una frecuencia de 10 radianes/s después de la estabilización de la temperatura y manteniendo la temperatura durante 1 minuto. El logaritmo del módulo elástico de almacenamiento (G') se representa frente a la temperatura, como se muestra en la Fig. 1, y se determina la temperatura de transición vítrea como la temperatura en la intersección de las tangentes de las curvas de G' obtenidas.

ES 2 281 412 T3

La composición de resina epoxi de la invención puede contener también otros aditivos dentro del espíritu del objetivo de la invención. Por ejemplo, disolviendo y añadiendo una resina termoplástica es posible prevenir la pegajosidad de la composición de resina, ajustar la adhesividad del prepreg a un nivel apropiado o reducir los cambios en la adhesividad con el tiempo. Como ejemplos de tales resinas termoplásticas se pueden mencionar resinas fenoxi, polivinilformal, polietersulfonas, y similares.

La composición de resina epoxi de la invención puede contener también un componente añadido de caucho o resina termoplástica fibrosa de fibra corta o partículas finas, para la tenacidad mejorada del producto curado obtenido y, como tales aditivos, se pueden mencionar resinas termoplásticas tales como poliamidas, poliimididas, poliuretanos, polietersulfonas y similares, o componentes de caucho tales como caucho acrílico, caucho de butadieno y caucho butílico, así como sus derivados de extremo molecular modificado.

La composición de resina epoxi de la invención puede contener también partículas finas añadidas de un componente inorgánico tal como talco o sílice, o un metal tal como acero, con el propósito de mejorar la rigidez del producto curado obtenido.

No hay restricciones particulares en el propósito del uso de la composición de resina epoxi de la invención, y por ejemplo, se puede aplicar como resina matriz para materiales compuestos reforzados con fibra o como un adhesivo para materiales estructurales, pero se puede usar con particular idoneidad como resina matriz para materiales compuestos reforzados con fibra.

No hay restricciones particulares en los materiales reforzados con fibra para el moldeo de un material compuesto reforzado con fibra, y se puede usar cualquier material de fibra de refuerzo comúnmente usado para los materiales compuestos reforzados con fibra tal como fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra orgánica de alta agitación, fibra metálica o fibra inorgánica. Tampoco hay restricciones particulares en la forma del material de fibra de refuerzo, y por ejemplo, puede ser un material unidireccional, tela o estera, o una estopa compuesta de varios miles o más filamentos.

Una composición de resina epoxi según la invención será apropiada como resina matriz para ser impregnada en un material de fibra de refuerzo como un prepreg para la formación de una lámina, si su viscosidad a 60°C es por lo menos 10 Pa.s y preferentemente por lo menos 30 Pa.s, y no mayor de 700 Pa.s y preferentemente no mayor de 500 Pa.s.

Esto es, la viscosidad de la composición de resina epoxi a 60°C es preferentemente no menor de 10 Pa.s dado que la pegajosidad o adhesividad del prepreg será demasiado fuerte, y es preferentemente no mayor de 700 Pa.s debido a que el prepreg exhibirá una inadecuada propiedad de drapeado y exhibirá una dureza excesiva. El método para medir la viscosidad de la composición de resina epoxi a 60°C es el mismo método usado para la medida de la viscosidad de la composición de resina epoxi como se explica anteriormente, excepto que la temperatura de medida es 60°C.

Con la composición de resina epoxi de la invención se puede formar una película para interrumpir el flujo de resina o se puede usar como adhesivo del tipo de lámina impregnándolo en una tela de vidrio o similares. La composición de resina epoxi de la invención puede contener también microglobos o agentes espumantes como aditivos, si el propósito de uso es como material subsidiario reductor de peso.

Además, como el curado se puede llevar a cabo a bajas temperaturas de 100°C o inferiores, un material de alta tenacidad tal como una resina termoplástica o componente de caucho se puede añadir selectivamente cerca de la superficie de un prepreg impregnado con la composición de resina epoxi de la invención para incrementar la tenacidad interlaminar del producto curado estratificado obtenido, de modo que el moldeo se puede conseguir manteniendo la forma incluso si se añade una resina termoplástica de bajo punto de ebullición. Esto facilita el control de la morfología y hace posible situar la cantidad designada de material de alta tenacidad, tal como una resina termoplástica o componente de caucho, entre las capas para obtener la tenacidad interlaminar designada. No hay restricciones particulares para la forma del material de alta tenacidad (tal como una resina termoplástica o componente de caucho) que está situado entre las capas, pero preferentemente un material de alta tenacidad que forma partículas o fibras largas o cortas está situado selectivamente entre las capas.

Tampoco hay restricciones particulares en el método de preparar la composición de resina epoxi de la invención, pero cuando se incluye por disolución una resina epoxi sólida o resina termoplástica, el componente sólido se usa preferentemente como disolución homogénea en una resina epoxi en la que es soluble.

Cuando el agente de curado latente con curabilidad a 100°C o menos como componente (b) está en forma de polvo, se puede añadir después de usar una resina epoxi con relativamente baja viscosidad en el componente de resina epoxi (a) para hacer una pasta, ya que esto evitará la agregación secundaria del componente en polvo (b) y permitirá la dispersión uniforme. Cuando el componente (b) está en forma sólida, se pulveriza preferentemente en forma de polvo y a continuación se añade después de hacer una pasta con la resina epoxi de baja viscosidad. Cuando el componente (b) es un agente de curado latente microcapsular, la agitación con un fuerte esfuerzo cortante tendrá un efecto adverso sobre la cápsulas y perjudicará a su estabilidad a temperatura ambiente. De este modo, se usa preferentemente un agente de curado latente microcapsular como mezcla madre preparada previamente en forma de mezcla uniforme con la resina epoxi de baja viscosidad.

ES 2 281 412 T3

En los casos en los que el componente (c) (es decir, 4,4'-diaminodifenilsulfona) no se disuelve por el curado primario, esto es, cuando el punto de fusión del componente (c) es más alto que la temperatura de curado primario o la temperatura de disolución del componente (c) en la resina epoxi es más alta que la temperatura de curado primario, el componente (c) se añade preferentemente en la forma de una disolución preparada en la resina epoxi del componente (a). Alternativamente, cuando el componente (c) está en forma de polvo que se disuelve en el curado primario, su adición después de formar una pasta con una resina epoxi de viscosidad relativamente baja en el componente (a) evitará la agregación secundaria del polvo del componente (c) y permitirá la dispersión uniforme. Cuando el componente (c) es un sólido que se disuelve en el curado primario, se pulveriza preferentemente en forma de polvo y a continuación se añade después de formar una pasta con una resina epoxi de baja viscosidad. Cuando el componente (c) es un líquido, se puede añadir y mezclar uniformemente en cualquier etapa.

Cuando la composición de resina epoxi de la invención se caracteriza por sufrir reacción inicial a baja temperatura, se prepara preferentemente a 70°C o menos después de la adición del agente de curado latente del componente (b), para estabilizar la composición de resina epoxi a temperatura ambiente. La preparación a 60°C o menos puede mejorar adicionalmente la estabilidad de la composición de resina epoxi a temperatura ambiente.

El método para preparar un prepreg usando una composición de resina epoxi según la invención es preferentemente un procedimiento en masa fundida. Cuando la composición de resina epoxi se reviste sobre una lámina de la etapa de revestimiento para obtener una película de composición de resina epoxi que se va usar para preparar un prepreg por un procedimiento en masa fundida, el revestimiento se lleva a cabo preferentemente a 70°C o menos, y más preferentemente a 60°C o menos, para estabilizar la duración del prepreg obtenido.

Se proporcionarán ahora ejemplos y ejemplos comparativos para la explicación de composiciones de resina epoxi de la invención y la estructura concreta de un prepreg obtenido usando las composiciones de resina epoxi. Las abreviaturas para los componentes usados en las composiciones de resina epoxi de los ejemplos y ejemplos comparativos son como sigue:

(1) Resinas epoxi trifuncionales o de mayor funcionalidad

Ep604: tetraglicidildiaminodifenilmetano, "EPIKOTE 604", producto de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.

TACTIX742: resina epoxi sólida trifuncional que corresponde a la fórmula (1) en la que $n = 0$, "TACTIX 742", producto de The Dow Chemical Company.

Ep1032: resina epoxi del tipo novolac especial que corresponde a la fórmula (1) en la que $n > 0$, "EPIKOTE 1032S50", producto de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.

Ep157: Ep157S65: resina epoxi del tipo novolac especial que corresponde a la fórmula (2) en la que $n > 0$, "EPIKOTE 157S65", producto de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.

ELM-100: resina epoxi del tipo aminofenol, "SUMIEPD XI ELM-100", producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.

N-740: resina epoxi de fenol/novolac, "EPICLON N-740", producto de Dainippon Ink & Chemicals Inc.

N-670: resina epoxi de cresol/novolac, "EPICLON N-670", producto de Dainippon Ink & Chemicals Inc.

(2) Resinas epoxi distintas de resinas epoxi trifuncionales o de mayor funcionalidad

Ep828: resina epoxi líquida de bisfenol A, "EPIKOTE 828", producto de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.

Ep1001: resina epoxi semisólida de bisfenol A, "EPIKOTE 1001", producto de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.

Ep5050: resina epoxi retardante de la llama, "EPIKOTE 5050", producto de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.

XAC4152: resina epoxi modificada, "ARALDITE XAC4152", producto de Asahi-Ciba Co., Ltd.

(3) Agentes de curado latente con poder de curado a 100°C y menos

HX3722: "NOVACURE HX3722", producto de Asahi-Ciba Co., Ltd.

FXE1000: "FUJICURE FXE-1000", producto de Fuji Kasei Kogyo Co., Ltd.

PN23: "AMICURE PN-23", producto de Ajinomoto Co., Inc.

ES 2 281 412 T3

(4) Agentes de curado basados en amina aromática o basados en amina alifática

DDS: diaminodifenilsulfona, "SEIKACURE", producto de Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.

5 DDM: diaminodifenilmetano, producto de Hodogaya Chemical Co., Ltd.

BACHM: bis(4-aminociclohexil)metano, "WANDAMIN HM", producto de New Japan Chemical Co., Ltd.

10 ET300: dimetiltoluenodiamina, "ETACURE 300", producto de Ethyl Corporation.

(5) Aceleradores de curado

15 PDMU: fenildimetilurea, "OMICURE 94", producto de B.T.R Japan.

DCMU: diclorofenildimetilurea, "DCMU 99", producto de Hodogaya Chemical Co., Ltd.

(6) Otros componentes

20 PES: polietersulfona, "SUMIKA EXCEL PES 3600P", producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Aerosil 300: "Aerosil 300", producto de Nippon Aerosil Co., Ltd.

25 BF3MEA: complejo de monometilamina y trifluoruro de boro.

Dicy: dicianidamida, "Dicy 7", producto de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.

30 T#241: "TOHMIDE #241", producto de Fuji Kasei Kogyo Co., Ltd.

Ejemplos 1-11

35 Se obtuvieron composiciones de resina epoxi que tienen los componentes listados en las columnas respectivas de las Tablas 1 y 2 a continuación. Los valores en las tablas indican las partes en peso de los componentes añadidos.

40 El procedimiento para añadir los componentes era como sigue. Primero, las resinas epoxi del componente (a) se calentaron a 150°C y se mezclaron hasta uniformidad. Cuando estaba presente entre los componentes otro componente tal como una resina termoplástica o sustancia inorgánica, se añadió a la mezcla calentada de componentes (a) y se disolvió o dispersó en ellos.

45 A continuación, el componente (a) o la mezcla del componente (a) y otro componente se bajó hasta una temperatura de 130°C y se añadieron y disolvieron uniformemente el agente de curado basado en amina aromática y/o el agente de curado basado en amina alicíclica (c). Esto fue seguido inmediatamente de enfriamiento hasta 50-60°C, adición de componente (b) y, dependiendo del caso, adición de componente (d) como acelerador de curado, y a continuación mezcla hasta uniformidad para preparar las composiciones de resina epoxi.

50 Se evaluó la estabilidad de cada una de las composiciones de resina epoxi obtenidas basada en la relación de incremento de viscosidad después de reposar a 25°C durante 3 semanas (factor de incremento de viscosidad). Los resultados se listan en las Tablas 1 y 2.

55 Cada composición de resina epoxi se calentó a continuación a 60°C para desespumar y se depositó sobre una placa de vidrio tratada para desprendimiento con un grosor de 2 mm, que a continuación se emparedó con una placa de vidrio tratada de la misma manera y se elevó hasta una temperatura de 100°C durante un periodo de una hora, y se sometió subsecuentemente a curado primario durante 4 horas a 100°C. El grado de curado en el curado primario se determinó por medio del método de medida del grado de curado por DSC descrito anteriormente. Los resultados se listan en las Tablas 1 y 2. Separadamente, cada una de las composiciones de resina epoxi obtenidas se elevó hasta una temperatura de 100°C durante un periodo de una hora y se sometió a curado primario durante 4 horas a 100°C, después de lo cual se midió la resistencia a la cizalladura por tracción (resistencia de adherencia) del producto curado primario según la JIS-K-6848 y JIS-K-6850. Los resultados se listan en las Tablas 1 y 2.

65 A continuación, el producto curado primario, obtenido cuando se determina el grado de curado del producto de curado primario, se desprendió y dejó reposar en un horno de aire caliente en un estado de reposo libre, la temperatura se elevó a 180°C durante un periodo de 2 horas, y a continuación se llevó a cabo un curado secundario a 180°C durante 4 horas. Las temperaturas de transición vítrea (°C) de los productos curados secundarios se listan en las Tablas 1 y 2, junto con los valores G' a 150°C y 180°C. Los valores G' a 150°C y 180°C son índices de las propiedades de alta temperatura de materiales compuestos que emplean las composiciones de resina epoxi.

TABLA 1

N°		Ejemplo						
		1	2	3	4	5*	6*	
Composición	a	Ep604	65	65	65	65	65	65
		TACTIX742	33	33	33	33	33	33
		Ep828	2	2	2	2	2	2
	b	HX3722	10	10			10	10
		FXE1000			10			
		PN23				10		
	c	DDS	21	21	21	21		
		DDM					25	
		BACHM						23
	d	PDMU	2	2				
		DCMU			2	2	2	2
	Otro	PES		2				
		Aerosil 300					5	
	Estabilidad de la composición de resina (factor de incremento de la viscosidad)		1,1	1,1	1,3	1,2	1,2	1,5
Grado de curado del producto curado primario (%)		90	90	91	91	88	92	
Resistencia a la cizalladura por tracción del producto curado primario (MPa)		18	20	18	17	17	19	
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)		201	200	198	196	190	182	
G' del producto curado secundario (150°C) x 10 ⁹ dina/cm ²		10,5	10,2	10,0	9,8	9,5	9,0	
G' del producto curado secundario (180°C) x 10 ⁹ dina/cm ²		9,3	9,2	9,2	9,0	8,6	7,8	

* Ejemplos de Referencia - no dentro del alcance de la invención.

ES 2 281 412 T3

TABLA 2

N°	Ejemplo						
	7	8	9	10	11		
Composición	a	Ep604	65	65	30	60	60
		TACTIX742	33	20	55		
		Ep1032				35	
		ELM100					35
		Ep828	2	10	3	2	2
	EP1001		15	12	3	3	
	b	HX3722	25	20	15	15	15
	c	DDS	21	23	23	21	21
	d	PDMU		2		2	2
		DCMU			2		
Otro	PES		2	2			
Estabilidad de la composición de resina (factor de incremento de la viscosidad)		1,4	1,1	1,1	1,1	1,3	
Grado de curado del producto curado primario (%)		92	90	88	92	88	
Resistencia a la cizalladura por tracción del producto curado primario (MPa)		17	19	18	19	18	
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)		190	193	197	200	182	
G' del producto curado secundario (150°C) x 10 ⁹ dina/cm ²)		10,0	9,7	10,0	10,3	9,2	
G' del producto curado secundario (180°C) x 10 ⁹ dina/cm ²)		9,0	8,9	9,3	9,2	8,0	

Ejemplo Comparativo 1

Una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 3 se obtuvo disolviendo y mezclando DDS en EP604 a 130°C y a continuación bajando inmediatamente la temperatura a 70°C y disolviendo y mezclando con ella BF3MEA.

La composición de resina epoxi obtenida era estable a temperatura ambiente y dio un producto curado con una temperatura de transición vítrea de 205°C al curar a 180°C durante 2 horas, pero la curabilidad era pobre incluso con el curado primario a 100°C durante 10 horas.

Ejemplo Comparativo 2

Una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 3 se obtuvo mezclando uniformemente Ep828 y Ep1001 a 120°C y a continuación bajando la temperatura a 60°C y añadiendo y mezclando HX3722 y PDMU.

La estabilidad de la composición de resina epoxi, el grado de curado de un producto curado primario sometido a curado primario a 100°C durante 4 horas, la resistencia a la cizalladura por tracción (resistencia de adherencia) del producto curado primario, la temperatura de transición vítrea (°C) de un producto curado secundario sometido a

ES 2 281 412 T3

curado secundario a 180°C durante 4 horas y los valores G' a 150°C y 180°C, se midieron de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. Los resultados se listan en la Tabla 3. La composición de resina epoxi no dio un producto curado que exhibía adecuada resistencia térmica después del curado secundario.

5 Ejemplo Comparativo 3

Una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las respectivas columnas de la Tabla 3 se obtuvo mezclando uniformemente Ep1032, EP828 y Ep1001 a 120°C y a continuación bajando la temperatura a 70°C y añadiendo, dispersando y mezclando PDMU y Dicy.

La estabilidad de la composición de resina epoxi, el grado de curado de un producto curado primario, la resistencia a la cizalladura por tracción (resistencia de adherencia) del producto curado primario, la temperatura de transición vítrea (°C) de un producto curado secundario y los valores G' a 150°C y 180°C, se midieron de la misma manera que se describe en el Ejemplo Comparativo 2. Los resultados se listan en la Tabla 3. La composición de resina epoxi no dio un producto curado que exhibe adecuada resistencia térmica después del curado secundario.

TABLA 3

N°			Ej. Comp.		
			1	2	3
Composición	a	Ep604	100		
		Ep1032			10
		Ep828		10	10
		EP1001		90	80
	b	HX3722		10	
	c	DDS	50		
	d	PDMU		5	5
	Otro	BF3MEA	0,5		
		Dicy			8
Estabilidad de la composición de resina (factor de incremento de la viscosidad)			1,1	1,2	1,2
Grado de curado del producto curado primario (%)			40	94	93
Resistencia a la cizalladura por tracción del producto curado primario (MPa)			No medible	19	19
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)				132	143
G' del producto curado secundario (150°C) x 10 ⁹ dina/cm ²)				3,5	4,0
G' del producto curado secundario (180°C) x 10 ⁹ dina/cm ²)				0,2	2,0

60 Ejemplo 12

Se preparó una composición de resina epoxi de la misma manera que en el Ejemplo 2. La viscosidad de esta composición de resina epoxi a 60°C era 100 Pa.s. La composición de resina epoxi calentada a 60°C se revistió uniformemente sobre una lámina de la etapa de desprendimiento para fabricar una película de resina con un peso base de 80 g/m².

ES 2 281 412 T3

Sobre la película de resina, se dispuso fibra de carbono "TR50S-12L" fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd en una dirección sobre una estera de fibra de carbono de un peso base de 150 g/m², y a continuación se sometió a calor y presión para la impregnación de la composición de resina epoxi en la estera de fibra de carbono para obtener un prepeg unidireccional. El prepeg tenía adhesividad satisfactoria y propiedad de drapeado.

Después de dejar reposar el prepeg a 25°C durante 3 semanas y evaluar al tacto los cambios en adhesividad y propiedad de drapeado con el tiempo, se encontró que había pocos cambios en adhesividad y propiedad de drapeado incluso después de reposar durante 3 semanas, indicando por ello una satisfactoria vida útil.

El prepeg se estratificó con 14 capas a continuación en una dirección y se sometió a curado primario por moldeo de bolsas a vacío. El curado primario se realizó elevando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 100°C durante un periodo de una hora, y manteniéndola a 100°C durante 4 horas. El artículo moldeado obtenido por el curado primario se desprendió adecuadamente, y no produjo grietas incluso cuando se cortó con una sierra de diamante en húmedo. La temperatura de transición vítrea del artículo moldeado curado primario era 120°C.

El artículo moldeado curado primario se dejó reposar a continuación en un horno de aire caliente (reposo libre) para el curado secundario. El curado secundario se realizó elevando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 180°C durante un periodo de 3 horas, manteniéndolo a 180°C durante 4 horas, y a continuación enfriándolo a temperatura ambiente durante un periodo de 3 horas.

El producto curado con un grosor de aproximadamente 2 mm se examinó para la detección ultrasónica de fallos, lo que indicó la ausencia virtual de huecos. Se cortó también una muestra del producto curado, y al medir G' para determinar su temperatura de transición vítrea (°C), el resultado fue 199°C. La resistencia a la cizalladura entre capas del producto curado a temperatura ambiente (23°C), 100°C, 160°C y 180°C se midió según la ASTM D2344. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 13

Se preparó una composición de resina epoxi de la misma manera que en el Ejemplo 9. La viscosidad de la composición de resina epoxi a 60°C era 50 Pa.s. La composición de resina epoxi se usó para obtener un prepeg unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 12. El prepeg tenía adhesividad satisfactoria y propiedad de drapeado, y exhibía poco cambio de adhesividad y propiedad de drapeado incluso después de estar a 25°C durante 3 semanas, indicando de este modo una vida útil satisfactoria.

Al moldear subsecuentemente una lámina curada primaria del prepeg unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 12, el artículo moldeado obtenido por el curado primario era adecuadamente desprendible, y no produjo grietas incluso cuando se cortó con una sierra de diamante en húmedo. La temperatura de transición vítrea del artículo moldeado curado primario era 115°C.

El artículo moldeado curado primario se dejó reposar a continuación en un horno de aire caliente (reposo libre) para el curado secundario. El curado secundario se consiguió de la misma manera que en el Ejemplo 12.

El producto curado con un grosor de aproximadamente 2 mm se examinó por detección ultrasónica de fallos, lo que indicó la presencia de un pequeño grado de huecos que no eran ningún problema significativo. Se cortó también una muestra del producto curado, y al medir G' para determinar su temperatura de transición vítrea (°C), el resultado fue 189°C. La resistencia a la cizalladura interlaminar del producto curado a temperatura ambiente (23°C), 100°C, 160°C y 180°C se midió según la ASTM D2344. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

Resistencia a la cizalladura interlaminar del producto curado (Mpa)				
Temperatura de medida	23°C	100°C	160°C	180°C
Ejemplo 12	90	68	53	48
Ejemplo 13	92	65	50	45

Ejemplo 14

Se obtuvo una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 5. Al examinar el poder de curado de HX3722 como componente (b), la temperatura inicial para el calor generado en el curado era 86°C, y exhibió poder de curado por debajo de 100°C. Al examinar la estabilidad

ES 2 281 412 T3

a temperatura ambiente, es decir, la reactividad latente, se encontró que aumentaba la viscosidad en un factor de 1,1, indicando muy alta estabilidad cerca de temperatura ambiente, y excelente latencia.

5 Como procedimiento de mezcla para la composición de resina epoxi de la invención, el primer componente (c) se añadió a los componentes de (a) excepto Ep828 y se disolvió en ellos a 100°C, después de lo cual la temperatura se bajó inmediatamente a 50°C, y se añadieron Ep828 y componente (b) y se mezclaron uniformemente con ellos. La estabilidad de la composición de resina epoxi se confirmó basada en el factor de incremento de viscosidad después de reposar a 25°C durante 3 semanas, que era un factor de 1,5, indicando excelente estabilidad a 25°C.

10 La composición de resina epoxi se sometió a continuación a curado primario a 90°C durante 2 horas, y se moldeó una lámina de 2 mm de grosor.

15 La desprendibilidad de la lámina moldeada al desprenderla del molde se muestra en la Tabla 5, basada en la siguiente escala: © = Desprendible sin problemas; O = Desprendible; x = No fácilmente desprendible, se producen dobleces o grietas.

20 La lámina moldeada curada primaria se sometió a continuación a curado secundario a 200°C durante 4 horas. Se determinó que la temperatura de transición vítrea (°C) Tg de la lámina curada obtenida por curado secundario era 185°C por un método basado en la distribución de temperatura de G', usando un Rheometrics RDS-700. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

25 Ejemplos 15-22

Se obtuvieron composiciones de resina epoxi que comprenden los componentes listados en las columnas respectivas de las Tablas 5 y 6.

30 Como procedimiento de mezcla para las composiciones de resina epoxi de la invención para los Ejemplos 15, 16, 17, 20 y 22 (que contenía Ep828 en el componente (a)), se añadió componente (c) a los componentes de (a) excepto Ep828 y se disolvió en ellos a 100°C, después de lo cual la temperatura se bajó inmediatamente a 50°C, y se añadió una mezcla de Ep828 y PDMU como componente (d), uniformemente mezclado con un rodillo triple, junto con el componente (b), y se mezcló uniformemente con ellos. Las composiciones que no contenían Ep828 en el componente (a) se prepararon como sigue. Primero, para el Ejemplo 18, la cantidad total de TACTIX742 y 30 partes en peso de N-740 del componente (a) se disolvieron con componente (c) a 100°C, después de lo cual la temperatura se bajó inmediatamente a 50°C, y se añadió una mezcla de 20 partes en peso de N-740 y componente (d), uniformemente mezclado con una rodillo triple, junto con componente (b), y se mezcló uniformemente con ellos.

40 Para el Ejemplo 19, la cantidad total de Ep1032 y 30 partes en peso de N-670 se disolvieron con componente (c) a 100°C, después de lo cual la temperatura se rebajó inmediatamente a 50°C, y una mezcla de 20 partes en peso de N-740 y componente (d), uniformemente mezclados con un rodillo triple, se añadió conjuntamente con componente (b), y se mezcló uniformemente con ellos.

45 Para el Ejemplo 21, la cantidad total de Ep1032, la cantidad total de XAC4152 y 20 partes en peso de Ep604 se disolvieron con componente (c) a 100°C, después de lo cual la temperatura se rebajó inmediatamente a 50°C, y se añadió una mezcla de 20 partes en peso de Ep604 y componente (d), uniformemente mezclados con un rodillo triple, conjuntamente con componente (b), y se mezclaron con ellos.

50 Se confirmó la estabilidad de cada una de las composiciones de resina epoxi de los Ejemplos 15-22 basada en el factor de incremento de la viscosidad después de reposar a 25°C durante 3 semanas. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6. La desprendibilidad de los productos curados primarios de las composiciones de resina epoxi y los valores Tg de los productos curados secundarios se evaluaron de la misma manera que el Ejemplo 14. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.

55

60

65

ES 2 281 412 T3

TABLA 5

N°			Ejemplo				
			14	15	16	17	18
Composición	a	Ep828	20	20	20	20	
		TACTIX742	40	40			50
		Ep604	40	40	40	40	
		N-740					50
		Ep1032			40		
	EP157				40		
	b	HX3722	25	10	10	10	10
	c	DDS	20	20	20	20	20
d	PDMU		3	3	3	3	
Estabilidad de la composición de resina (factor de incremento de la viscosidad)			1,5	1,4	1,4	1,4	1,3
Desprendibilidad del producto curado primario			○	◎	◎	◎	◎
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)			185	198	209	203	185

TABLA 6

N°			Ejemplo			
			19	20	21	22
Composición	a	Ep828		20		30
		Ep1001		20		20
		Ep604			40	
		N-740				50
		EP1032	50	40	30	
		N-670	50			
		ELM-100		20		
	XAC4152			30		
b	HX3722	10	10	10	10	
c	DDS	20	20	20	20	
d	PDMU	3	3	3	3	
Estabilidad de la composición de resina (factor de incremento de la viscosidad)			1,3	1,9	1,4	1,2
Desprendibilidad del producto curado primario			◎	◎	◎	◎
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)			188	185	207	168

ES 2 281 412 T3

Ejemplo Comparativo 4

Se obtuvo una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 7. El procedimiento de adición se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 15, excepto que no se añadió HX3722. Se evaluó la desprendibilidad del producto curado primario de la composición de resina epoxi de la misma manera que en el Ejemplo 14, pero la composición no se curó en el curado primario durante 2 horas a 90°C.

10 Ejemplo Comparativo 5

Se obtuvo una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 7. El procedimiento de adición se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 15, excepto que no se añadió DDS. Cuando la desprendibilidad del producto curado primario de la composición de resina epoxi se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 14, se encontró que la desprendibilidad en el curado primario era satisfactoria. La Tg después del curado secundario se midió también de la misma manera que en el Ejemplo 14 y se encontró que era baja a 134°C.

20 Ejemplo Comparativo 16

Se obtuvo una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 7. El procedimiento de adición se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 15, excepto que no se añadió HX3722. Se añadió Dicy junto con PDMU a 20 partes en peso de Ep828, y se obtuvo una mezcla uniforme usando un rodillo triple.

Se evaluó la desprendibilidad del producto curado primario de la composición de resina epoxi de la misma manera que en el Ejemplo 14, pero no fue posible el desprendimiento debido al curado insuficiente en el curado primario durante 2 horas a 90°C.

Debido a que el Dicy usado en este ejemplo comparativo es un excelente agente de curado latente y su temperatura activa se puede rebajar por el uso en combinación con un compuesto de urea, se usa comúnmente como agente de curado de composición de resina epoxi para preregs. Sin embargo, incluso con un sistema Dicy/PDMU tal como se usa en este Ejemplo Comparativo, la temperatura de iniciación del curado es 115°C, y no tiene poder de curado a 100°C o menos.

TABLA 7

N°			Ej. Comp.		
			4	5	6
Composición	a	Ep828	20	20	20
		TACTIX742	40	40	40
		Ep604	40	40	40
	b	HX3722		10	
	c	DDS	20		20
	d	PDMU	3	3	3
	Otro	Dicy			5
Desprendibilidad del producto curado primario			x	⊙	X
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)				134	

65 Ejemplos 23-26

Se obtuvieron composiciones de resina epoxi que comprenden los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 8. Como procedimiento de adición, para las composiciones de los Ejemplos 23 y 24 que no contenían

ES 2 281 412 T3

componentes adicionales, se disolvieron 50 partes en peso de Ep1032 y 30 partes en peso de Ep604 y componente (c) a 100°C, después de lo cual se rebajó inmediatamente la temperatura a 50°C, y se cargó allí una mezcla de componente (b), un agente de curado como componente (d) en los casos en los que se usó componente (d), y 20 partes en peso de Ep604 de componente (a), mezclados uniformemente con un rodillo triple, y se mezcló toda la composición hasta uniformidad.

Para el Ejemplo 25, se añadió PES a 50 partes en peso de Ep1032 en componente (a) y 30 partes en peso de Ep604, el PES se disolvió allí a 150°C, y a continuación después de rebajar la temperatura a 100°C, se añadió componente (c) y se disolvió allí y el procedimiento se llevó a cabo subsecuentemente de la misma manera que en el Ejemplo 23.

Para el Ejemplo 26, se combinaron Aerosil 300, PDMU y 20 partes en peso de Ep604 en una mezcla uniforme con un rodillo triple, y el procedimiento se llevó a cabo subsecuentemente de la misma manera que en el Ejemplo 23.

Se midió la viscosidad de cada una de las composiciones de resina epoxi a 60°C, el factor de incremento de la viscosidad después de reposar a 25°C durante 3 semanas, el módulo de flexión del producto curado primario obtenido por curado primario a 90°C durante 2 horas, la Tg del producto curado secundario obtenido por curado secundario del producto curado primario a 200°C durante 4 horas y la retención de módulo elástico (%) a 180°C con respecto a 30°C.

Se determinó la temperatura de transición vítrea (°C) basada en la distribución de temperatura de G'. Se determinó la retención del módulo elástico (%) a 180°C con respecto a 30°C midiendo el valor G' a 30°C y el valor G' a 180°C y calculando $((G' \text{ a } 180^\circ\text{C}) \times 100 / (G' \text{ a } 30^\circ\text{C}))$. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Se usó un método de fusión en caliente para impregnar cada una de las composiciones de resina epoxi en un material de fibra de refuerzo doblado con fibra de carbono TR50S-12L por Mitsubishi Rayon Co., Ltd. en una dirección, para obtener un prepreg con un peso de base de fibra de 125 g/m² y un contenido de resina de 30% en peso.

Al evaluar la adhesividad de los prepreps por el tacto, se encontró que exhibían adhesividad satisfactoria y apropiada. Cada prepreg exhibía adhesividad apropiada incluso después de reposar a 25°C durante 20 días, y por lo tanto se confirmó que la vida útil del prepreg era 20 días o más.

El prepreg se usó para moldeo de una lámina unidireccional con un grosor de 2 mm por curado primario a 90°C durante 2 horas. La desprendibilidad del producto curado primario era satisfactoria. El producto curado primario desprendido se sometió a curado secundario a 200°C durante 4 horas, y al medir la ILSS del panel de CFRP curado secundario a 150°C según la ASTM D2344-84, se confirmó que tenía excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 281 412 T3

TABLA 8

N°		Ejemplo				
		23	24	25	26	
Composición	a	Ep604	50	50	50	50
		EP1032	50	50	50	50
	b	HX3722	25	10	10	10
	c	DDS	20	20	20	20
	d	PDMU		3	3	3
	Otro	PES			5	
Aerosil 300					5	
Viscosidad a 60°C (Pa.s)		210	520	980	540	
Estabilidad de la composición de resina (factor de incremento de la viscosidad)		1,5	1,4	1,4	1,7	
Adhesividad del prepreg		buena	buena	buena	buena	
Vida útil del prepreg (días)		>20	>20	>20	>20	
Desprendibilidad del producto curado primario		O	⊙	⊙	⊙	
Módulo de flexión del producto curado primario (MPa)		380	4200	3800	4800	
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)		198	210	205	208	
Retención del módulo elástico del producto curado secundario (%)		51	68	64	67	
ILSS del producto curado secundario a 150°C (MPa)		48	55	57	61	

Ejemplo Comparativo 7

Después de obtener una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 9, la composición de resina epoxi se usó para preparar un prepreg de la misma manera que en el Ejemplo 23 y se intentó usar el prepreg para moldear un producto curado primario de la misma manera que en el Ejemplo 23, pero la composición no se curó en el curado primario.

Ejemplo Comparativo 8

Después de obtener una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 9, la composición de resina epoxi se usó para preparar un prepreg de la misma manera que en el Ejemplo 23 y se usó el prepreg para moldear productos curados primarios y secundarios.

El T#241 usado en la composición de resina epoxi de este Ejemplo Comparativo es un agente de curado con poder de curado a 100°C y menos, pero no exhibe reactividad latente, y por lo tanto en la evaluación de reactividad latente la composición se había curado después de 1 día. El incremento de viscosidad de la composición de resina epoxi fue rápido, llegando al curado completo en 3 semanas a 25°C. La vida útil del prepreg era por lo tanto corta, llegando a la pérdida completa de la adhesividad y a un estado inutilizable después de 3 días.

Ejemplo Comparativo 9

Después de obtener una composición de resina epoxi que comprende los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 9, la composición de resina epoxi se usó para preparar un prepreg de la misma manera que en el Ejemplo 23, y se usó el prepreg para moldear productos curados primarios y secundarios.

ES 2 281 412 T3

Como la composición de resina epoxi de este ejemplo comparativo no contenía componente (c), la Tg de la composición curada secundaria era baja, y la retención de módulo elástico (%) a 180°C con respecto a 30°C era también baja. Además, la ILSS a 150°C del CFRP obtenido por curado secundario no era medible y las propiedades mecánicas eran pobres a alta temperatura.

TABLA 9

N°		Ej. Comp.			
		7	8	9	
Composición	a	Ep604	50	50	50
		EP1032	50	50	50
	b	HX3722			10
	c	DDS	20	20	
	d	PDMU	3	3	3
	Otro	T#241		80	
Dicy		5			
Viscosidad a 60°C (Pa.s)			1100	30	520
Estabilidad de la composición de resina (factor de incremento de la viscosidad)			1,3	∞	1,1
Adhesividad del prepreg				buena	buena
Vida útil del prepreg (días)				2	>20
Desprendibilidad del producto curado primario				☉	☉
Módulo de flexión del producto curado primario (MPa)		no curado		3900	4100
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)				185	145
Retención del módulo elástico del producto curado secundario (%)				38	<10
ILSS del producto curado secundario a 150°C (MPa)				35	no medible

Ejemplos 27-32

Se obtuvieron composiciones de resina epoxi que comprenden los componentes listados en las columnas respectivas de la Tabla 10. Las composiciones de resina se prepararon mezclando uniformemente todo el componente (a) a 100°C o menos, rebajando subsecuentemente la temperatura a 60°C, añadiendo los componentes (b), (c) y (d) y mezclándolos uniformemente con él. La temperatura de curado inicial de FXE1000 es 69°C y la temperatura de curado inicial del PN23 es 62°C. Los factores de incremento de viscosidad de FXE1000 y PN23, que indican la estabilidad, son ambos 1, 2, y ambos exhiben excelente reactividad latente.

Se evaluaron las estabildades de cada una de las composiciones de resina epoxi basadas en el factor de incremento de la viscosidad después de reposar a 25°C durante 3 semanas. Los resultados se muestran en la Tabla 10. Las composiciones de resina epoxi obtenidas se sometieron a curado primario a 90°C durante 2 horas, se desprendieron del molde, y se sometieron a curado secundario a 200°C durante 4 horas. Las temperaturas de transición vítrea (°C) de los productos curados secundarios se muestran en la Tabla 10 junto con las desprendibilidades de los productos curados primarios.

ES 2 281 412 T3

TABLA 10

N°		Ejemplo						
		27	28*	29*	30	31	32	
Composición	a	Ep604	60	60	15	80	80	80
		ELM100	40	40				
		EP5050			85			
		Ep828				20	20	20
	b	HX3722	10	10	10			
		FXE1000				5	3	
		PN23						5
	c	DDS	45			20	20	20
		ET300		24	8			
	d	PDMU	3	3	3		2	
Estabilidad de la composición de resina (factor de incremento de la viscosidad)		1,9	2,0	1,5	1,5	1,4	1,7	
Desprendibilidad del producto curado primario		©	©	©	©	©	©	
Temperatura de transición vítrea del producto curado secundario (°C)		198	202	182	209	210	208	

* Ejemplo de Referencia - no dentro del alcance de la invención

40 **Aplicabilidad industrial**

Como se explicó con detalle anteriormente, las composiciones de resina epoxi de la invención tienen excelente curabilidad a bajas temperaturas de 100°C e inferiores, así como excelente estabilidad a temperatura ambiente, y dan productos curados con excelente resistencia térmica obtenidos por curado secundario a alta temperatura de productos curados primarios a baja temperatura.

Los preregs de la invención se obtienen impregnando materiales de fibra de refuerzo con composiciones de resina epoxi que tiene las propiedades anteriormente mencionadas, y exhiben por lo tanto una larga vida útil y manejabilidad satisfactoria, curando en un corto periodo de tiempo hasta un dureza desprendible del molde por curado primario a bajas temperaturas de 100°C e inferiores, y dando artículos moldeados curados con excelente resistencia térmica por curado secundario subsecuente a alta temperatura.

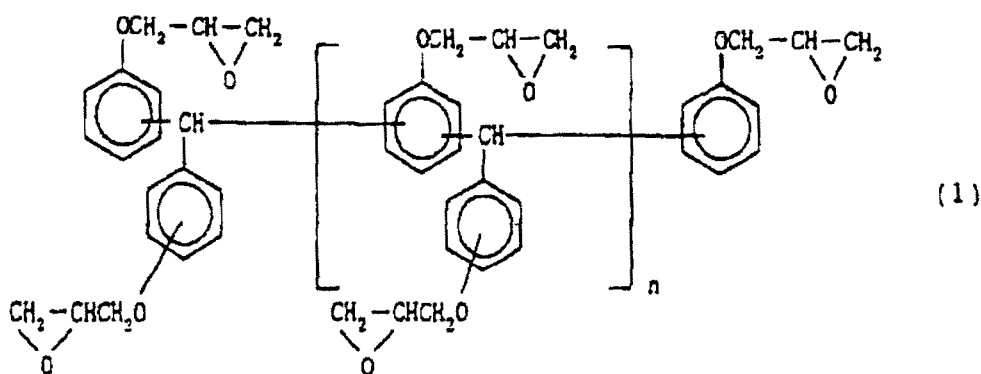
REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxi, que comprende los siguientes componentes (a), (b) y (c), que es curable en dos etapas:

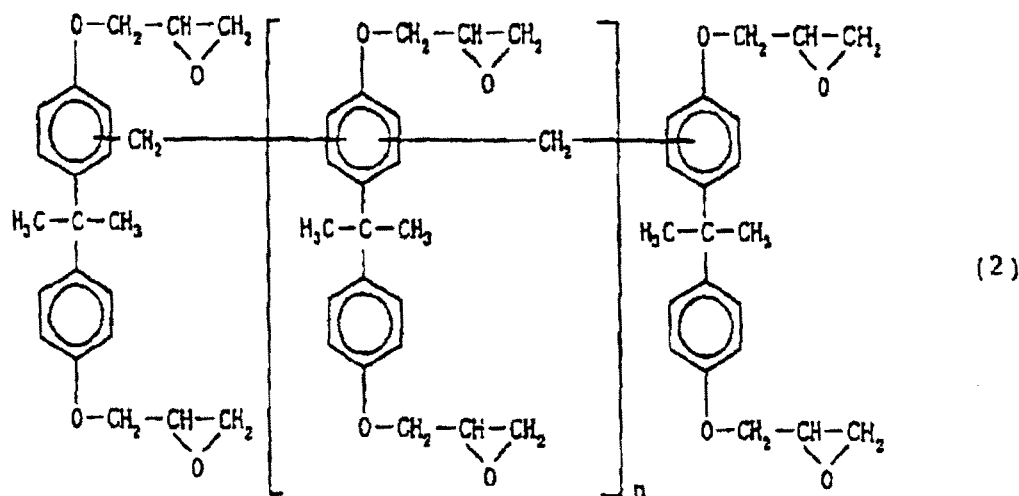
- (a) una resina epoxi que contiene por lo menos 40% en peso de una resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad;
- (b) un agente de curado latente que tiene una característica tal que una composición de resina epoxi obtenida mezclando uniformemente 100 partes en peso de una resina epoxi líquida del tipo de bisfenol A con 184-194 equivalentes de epoxi y 20 partes en peso del agente de curado tiene una temperatura a la cual aparece calor generado en el curado, desviada de la línea base en un diagrama de DSC, de 100°C o menos cuando se mide por DSC el calor generado al curar en condiciones de elevación de la temperatura de 10°C/min; y
- (c) 4,4'-diaminodifenilsulfona,

en la que la proporción de mezcla de componente (a), componente (b) y componente (c) es de 3-40 partes en peso de componente (b) y de 10-40 partes en peso de componente (c) a 100 partes en peso de componente (a).

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que la resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad es una resina epoxi que contiene por lo menos una seleccionada de resinas epoxi de tipo novolac representadas por la fórmula química (1) a continuación, resinas epoxi de tipo novolac representadas por la fórmula química (2) a continuación, y tetraglicidildiaminodifenilmetano.



en la que n representa un número 0 o mayor,



en la que n representa un número 0 o mayor.

ES 2 281 412 T3

3. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el agente de curado latente de componente (b) es un agente de curado del tipo de aducto de amina.

5 4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente de curado latente como componente (b) es un agente de curado microcapsular.

5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente un acelerador de curado como componente (d).

10 6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la viscosidad de la composición de resina epoxi preparada y dejada reposar a 25°C durante 3 semanas no es mayor de dos veces la viscosidad inmediatamente después de la preparación de la composición de resina.

15 7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que da un producto curado con un grado de curado de por lo menos 70% cuando se obtiene por curado primario durante no más de 10 horas a una temperatura de 100°C o inferior, o da un producto curado con una resistencia a la cizalladura por tracción (resistencia de adherencia) de por lo menos 10 Mpa según JIS-K-6848 y JIS-K-6850.

20 8. Un prepreg que comprende un material de fibra de refuerzo impregnado con una composición de resina epoxi según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Un procedimiento para producir un material compuesto reforzado con fibras que comprende las etapas de:

25 (1) impregnar un material de fibra de refuerzo con una composición de resina epoxi que comprende

(a) una resina epoxi que contiene por lo menos 40% en peso de una resina epoxi trifuncional o de mayor funcionalidad;

30 (b) un agente de curado latente que tiene una característica tal que una composición de resina epoxi obtenida mezclando uniformemente 100 partes en peso de una resina epoxi líquida del tipo de bisfenol A con 184-194 equivalentes de epoxi y 20 partes en peso del agente de curado tiene una temperatura a la cual aparece calor generado en el curado, desviada de la línea base en un diagrama de DSC, de 100°C o menos cuando se mide por DSC el calor generado al curar en condiciones de elevación de la temperatura de 10°C/min; y

35 (c) 4,4'-diaminodifenilsulfona,

en la que la proporción de mezcla de componente (a), componente (b) y componente (c) es de 3-40 partes en peso de componente (b) y de 10-40 partes en peso de componente (c) a 100 partes en peso de componente (a),

40 para obtener un prepreg; y

45 (2) someter el prepreg a curado primario en un molde a una temperatura de 100°C o inferior, y, después de desprender del molde, someter el artículo moldeado curado primario a curado secundario para obtener un material compuesto reforzado con fibras.

50

55

60

65

Fig.1

