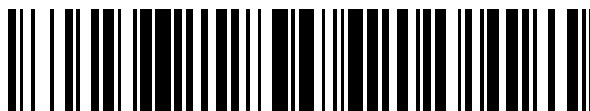


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 882**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)
B29C 70/06 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
B29K 63/00 (2006.01)
B29K 105/08 (2006.01)
C08G 59/38 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2017 PCT/JP2017/000270**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017 WO17130659**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2017 E 17743893 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3409706**

54 Título: **Composición de resina epoxi, material de composite preimpregnado y reforzado con fibra**

30 Prioridad:

26.01.2016 JP 2016012165

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

20.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MISUMI, JUN y
SAKATA, HIROAKI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 779 882 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxi, material de composite preimpregnado y reforzado con fibra

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina epoxi para producir un material de composite reforzado con fibras que tiene alta resistencia al calor, alta latencia y alta curabilidad para lograr el curado en poco tiempo y un preimpregnado que incluye una fibra de refuerzo impregnada con la composición de resina epoxi y un material de composite reforzado con fibra que incluye una composición de resina epoxi y una fibra de refuerzo.

10 Antecedentes de la técnica

Los materiales de composite reforzados con fibra de alta resistencia al calor y resistencia a la corrosión, así como propiedades mecánicas tales como resistencia y rigidez, a pesar de ser de ligero peso, que consisten principalmente en una fibra de refuerzo, tales como fibra de carbono y fibra de vidrio, y una resina termoestable, tales como resina epoxi y resina fenólica, se han usado convencionalmente en una amplia diversidad de campos incluyendo el aeroespacial, automóviles, vehículos ferroviarios, barcos, ingeniería civil, construcción y artículos deportivos. En aplicaciones que requieren alto rendimiento, en particular, se usan materiales de composite reforzados con fibra que incorporan fibras de refuerzo continuo y las fibras de carbono, que generalmente son altas en resistencia específica y módulo elástico específico, se adoptan como fibra de refuerzo. Como la resina de matriz, por otro lado, generalmente se usan resinas termoestables y en particular, las resinas epoxi se adoptan con frecuencia debido al buen adhesivo con fibras de carbono, alta resistencia al calor, Alto módulo de elasticidad y alta resistencia química, así como muy pequeña contracción de cura. En los últimos años, Los materiales de composite reforzados con fibra deben cumplir requisitos más rigurosos a medida que aumentan sus aplicaciones. Cuando se aplica a miembros estructurales tales como para aplicaciones aeroespaciales y vehículos, en particular, se requiere que mantengan las propiedades físicas necesarias en condiciones de alta temperatura y/o alta humedad. Sin embargo, aunque ventajoso desde el punto de vista de ser de peso ligero, los materiales de composite a base de polímeros comunes no tienen una resistencia al calor suficientemente alta y están limitados a una pequeña gama de aplicaciones.

30 Como agentes de curado para resinas epoxi, los compuestos de amins aromáticas, los anhídridos de ácido y los compuestos de fenol novolac se han usado con frecuencia en las industrias aeroespaciales donde se enfatiza la alta resistencia al calor. Estos agentes de curado, sin embargo, tienden a requerir un largo período de calentamiento a una temperatura de curado alta de aproximadamente 180 °C en la etapa de moldeado. Cuando se usa una composición de resina epoxi con baja reactividad, por lo tanto, se producirán algunos problemas incluyendo un tiempo de moldeado largo y un alto coste de energía requerido para la etapa de moldeo. De esta manera, se han solicitado buenas técnicas para permitir un curado rápido a baja temperatura de composiciones de resina epoxi.

A este respecto, Los documentos de patente 1 y 2 proponen el uso de aceleradores de curado de tipo polimerización catiónica tales como complejos de trifluoruro de boro-amina y sales de sulfonio para acortar el período de curado de las resinas epoxi.

40 El documento de patente 3 describe que el uso de un compuesto de imidazol microencapsulado como acelerador de curado sirve para acortar el tiempo de curado mientras exhibe una alta estabilidad de almacenamiento a 25 °C. En el documento de patente 4, el uso de un acelerador de curado de fósforo microencapsulado sirve para producir un producto curado altamente resistente al calor, manteniendo una alta estabilidad de almacenamiento a 50 °C.

45 El documento de patente 5 describe que el uso de un iniciador de polimerización catiónica microencapsulado mezclado con una resina epoxi sirve para acortar el tiempo de curado mientras se mantiene una alta estabilidad de almacenamiento. El documento de patente 6 describe compuestos de diamina aromáticos, que contienen grupos difenilcetona, como agentes de curado para composiciones de resina epoxi. El documento de patente 7 describe composiciones de resina epoxi que contienen dos restos de amina aromática como endurecedor latente; los Ejemplos contienen 4,4'- o 3,3'-diaminodifenilsulfona.

Documentos de patente de la técnica anterior

55 Documento de patente 1: JP2001-261783A; Documento de patente 2: JP2002-003581A; Documento de patente 3: Publicación internacional WO 01/081445; Documento de patente 4: JPHEI-8-73566A; Documento de patente 5: JP2012-140574A; Documento de patente 6: US4607069A; y Documento de patente 7: US2015/210813A.

Problemas a resolver por la invención

60 Cuando se usan los aceleradores de curado descritos en los Documentos de patente 1 y 2, la estabilidad de almacenamiento (inhibición del aumento de la viscosidad) será baja y la reacción de curado de la resina epoxi continuará en una etapa o etapas de amasado de resina para producir miembros de base intermedios tales como preimpregnado, que da lugar a una disminución de la trabajabilidad y da como resultado productos curados con malas propiedades físicas. De esta manera, ambos no pueden funcionar de forma práctica.

En el caso de la técnica propuesta en el Documento de patente 3, se produce una reacción entre un imidazol y un epoxi, dando como resultado un producto curado con baja resistencia al calor. Además, no se puede mantener una estabilidad de almacenamiento suficientemente alta a altas temperaturas superiores a 80 °C.

5 En el Documento de patente 4 también, el tiempo de curado de las composiciones de resina no puede acortarse lo suficiente, sugiriendo una desventaja relacionada con la velocidad de curado.

También en el documento de patente 5, se usa una reacción de curado que implica una polimerización catiónica de una resina epoxi y esto da como resultado un producto curado con baja resistencia al calor.

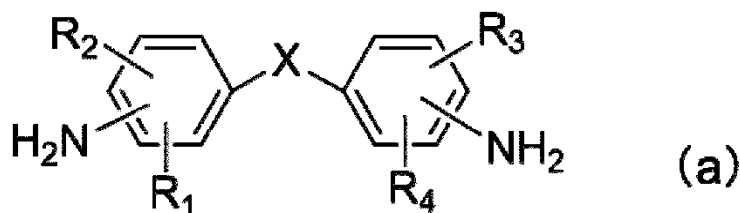
10 De esta manera, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina epoxi que tenga alta resistencia al calor, alta latencia y alta curabilidad para lograr el curado en poco tiempo y proporcionar un material de composite preimpregnado y reforzado con fibra producido a partir de la misma.

15 Medios para resolver los problemas

La presente invención adopta cualquiera de las siguientes constituciones (i) y (ii) para resolver los problemas anteriores. Específicamente, (i) una composición de resina epoxi que incluye al menos los siguientes componentes [A] a [C], cumpliendo el contenido de cada componente las ecuaciones (1) y (2):

20 [A] una resina epoxi,
[B] un agente de curado que tiene una temperatura inicial de generación de calor medida por calorimetría diferencial de barrido mayor que la temperatura inicial de generación de calor del componente [C] y
[C] un compuesto representado por la fórmula (a),

25 [Fórmula química 1]



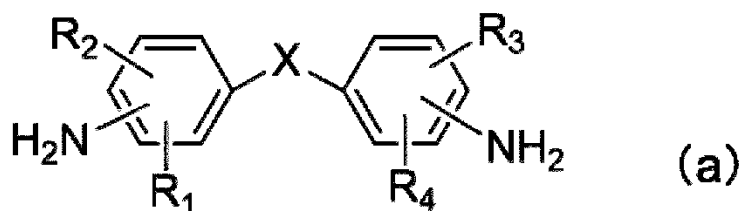
30 en donde en la fórmula (a), X representa uno seleccionado del grupo que consiste en C=O, S=O y O=P-OH y R₁ a R₄ cada uno representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que contiene 4 átomos de carbono o menos y un átomo de halógeno,

35 (1) $0,5 \leq (\text{número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [B]} + \text{número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]}) / \text{número de moles de grupos epoxi en el componente [A]} \leq 1,5$ y

40 (2) $0,02 \leq \text{número de moles del componente [C]} / \text{número de moles del componente [B]} \leq 5,0$; y (ii) una composición de resina epoxi que incluye al menos los siguientes componentes [A] a [C], siendo el contenido del componente [C] de 1 a 25 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [A] y siendo el contenido del componente [C] de 1 a 55 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [B]:

45 [A] una resina epoxi,
[B]: un agente de curado que tiene una temperatura inicial de generación de calor medida por calorimetría diferencial de barrido mayor que la temperatura inicial de generación de calor del componente [C] y
[C] un compuesto representado por la fórmula (a),

[Fórmula química 2]



50 en donde en la fórmula (a), X representa uno seleccionado del grupo que consiste en C=O, S=O y O=P-OH y R₁ a

R₄ cada uno representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que contiene 4 o menos átomos de carbono y un átomo de halógeno.

- 5 El preimpregnado de acuerdo con la presente invención incluye fibras de refuerzo impregnadas con una composición de resina epoxi como se especifica en los artículos (i) o (ii) dados anteriormente. El material de composite reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención, por otro lado, se produce curando el preimpregnado o contiene una resina curada producida curando una composición de resina epoxi como se especifica en los artículos (i) o (ii) y fibras de refuerzo.

10

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona una composición de resina epoxi que contiene un agente de curado y que también contiene un compuesto representado por la fórmula (a) como un acelerador de curado de modo que el compuesto representado por la fórmula (a) reacciona con grupos epoxi y provoca que la generación de calor promueva la reacción entre el agente de curado y los grupos epoxi, asegurando de esta manera una alta curabilidad para permitir el moldeo en poco tiempo y una vida útil deseada a temperaturas de proceso comúnmente usadas para la producción de preimpregnación. El uso de una amina aromática que tiene una estructura distinta de la fórmula (a) como acelerador de curado puede funcionar para desarrollar una alta curabilidad para garantizar un moldeo rápido, pero no logrará una vida útil suficientemente larga. Un compuesto representado por la fórmula (a) tiene una estructura química rígida y, en consecuencia, la resina epoxi curada de acuerdo con la presente invención puede tener una alta resistencia al calor. El material de composite reforzado con fibra producido curando la composición de resina epoxi o el preimpregnado de acuerdo con la presente invención puede moldearse en un tiempo más corto en comparación con los materiales de composite reforzados con fibra convencionales que no contienen aceleradores de curado y pueden reducir en gran medida el tiempo de moldeo y el coste de moldeo para la producción de productos aplicables incluyendo miembros de la estructura de aeronaves, palas de molinos de viento, placas exteriores de automóviles, partes de computadoras tales como bandejas IC y carcasas de computadoras portátiles.

30 Descripción de realizaciones preferidas

La composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención adopta cualquiera de las siguientes constituciones (i) y (ii):

- 35 (i) una composición de resina epoxi que incluye al menos los siguientes componentes [A] a [C], cumpliendo el contenido de cada componente las ecuaciones (1) y (2):

[A] una resina epoxi,

40 [B]: un agente de curado que tiene una temperatura inicial de generación de calor medida por calorimetría diferencial de barrido mayor que la temperatura inicial de generación de calor del componente [C] y

[C] un compuesto representado por la fórmula (a),

45 (1) $0,5 \leq (\text{número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [B]} + \text{número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]}) / \text{número de moles de grupos epoxi en el componente [A]} \leq 1,5$ y

(2) $0,02 \leq \text{número de moles del componente [C]} / \text{número de moles del componente [B]} \leq 5,0$; y

- 50 (ii) una composición de resina epoxi que incluye al menos los siguientes componentes [A] a [C], siendo el contenido del componente [C] de 1 a 25 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [A] y siendo el contenido del componente [C] de 1 a 55 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [B]:

[A] una resina epoxi,

55 [B]: un agente de curado que tiene una temperatura inicial de generación de calor medida por calorimetría diferencial de barrido mayor que la temperatura inicial de generación de calor del componente [C] y

[C] un compuesto representado por la fórmula (a).

60 El componente [A] usado para la presente invención es una resina epoxi que tiene dos o más grupos glicidilo en una molécula. El uso de una resina epoxi que tiene menos de dos grupos glicidilo en una molécula no es preferible porque un producto curado producido por calentamiento y curado de su mezcla con un agente de curado como se describe más adelante tendrá una temperatura de transición vítrea baja. Los ejemplos de las resinas epoxi usadas para la presente invención incluyen resinas epoxi de tipo bisfenol tales como resina epoxi de tipo bisfenol A, resina epoxi de tipo bisfenol F, resina epoxi de tipo bisfenol AD y resina epoxi de tipo bisfenol S; resinas epoxi bromadas tales como tetrabromobisfenol A diglicidil éter; resinas epoxi de tipo novolac tales como resinas epoxi que tienen una cadena principal de bifenilo, resinas epoxi que tienen una cadena principal de naftaleno, resinas epoxi que tienen una cadena principal de dicitlopentadieno, resinas epoxi de tipo novolac fenol y resinas epoxi de tipo novolac cresol;

65

resinas epoxi de tipo glicidilamina tales como N,N,O-triglicidil-m-aminofenol, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, N,N,O-triglicidil-4-amino-3-metil fenol, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilén dianilina, N,N,N',N'-tetraglicidil-2,2'-dietil-4,4'-metilén dianilina, N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xililén diamina, N,N-diglicidil anilina y N,N-diglicidil-o-toluidina; y otros tales como éter diglicídico de resorcina e isocianurato de triglicidilo. En particular, las resinas epoxi que tienen 3 o más grupos glicidilo en una molécula pueden formar productos curados que tienen altas temperaturas de transición vítrea y módulo elástico y, en consecuencia, sirven adecuadamente en las industrias de aviación y aeroespacial.

Estas resinas epoxi pueden usarse solas o en combinación, según sea apropiado. La combinación de una resina epoxi que muestra fluidez a una temperatura apropiada con una resina epoxi que no muestra fluidez a una temperatura apropiada es eficaz para el control de la fluidez de la resina de matriz durante el curado térmico del preimpregnado resultante. Por ejemplo, si la resina de matriz es altamente fluida antes de su gelificación en la etapa de curado térmico, pueden producirse alteraciones en las fibras de refuerzo de orientación, o la resina de matriz puede salir del sistema para alterar el contenido de masa de la fibra fuera del intervalo predeterminado, posiblemente dando como resultado un material de composite reforzado con fibra con propiedades físicas deterioradas. La combinación de una pluralidad de resinas epoxi que muestran diferentes comportamientos viscoelásticos a una temperatura apropiada es eficaz para proporcionar un preimpregnado que tenga niveles apropiados de pegajosidad y propiedades de drapeado.

La composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención puede contener componentes de resina epoxi apropiadamente seleccionados distintos del componente [A], tales como resinas monoepoxi que contienen un grupo epoxi en una molécula y resinas epoxi alicíclicas, a menos que provoquen una reducción significativa en la resistencia al calor o las propiedades mecánicas.

El agente de curado del componente [B] usado para la presente invención es un compuesto que tiene una temperatura inicial de generación de calor medida por calorimetría diferencial de barrido mayor que la del componente [C] y tiene grupos activos que pueden reaccionar con grupos epoxi. En este punto, la temperatura inicial de generación de calor significa la temperatura a la cual el pico exotérmico comienza a aumentar (es decir, el punto donde se produce la generación de calor de 0,2 W/g desde la línea base) en una curva de generación de calor que se obtiene cuando se prepara una composición de resina epoxi añadiendo el componente [B] o el componente [C] a una resina epoxi de tipo bisfenol A (JER (marca registrada) 825, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) se analiza mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC Q2000, fabricado por TA Instrument) en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La composición de resina epoxi usada para determinar la temperatura inicial de generación de calor se prepara de tal manera que la relación [el equivalente epoxi de la resina epoxi tipo bisfenol A/la masa de la resina epoxi tipo bisfenol A contenida] a [el equivalente de hidrógeno activo del componente [B] o del componente [C]/la masa del componente [B] o del componente [C] contenida] es 1:1. Será imposible lograr una vida útil deseada en el proceso de producción de preimpregnación si la temperatura inicial de generación de calor del componente [B] es menor que la del componente [C].

Las sustancias útiles para su uso como agente de curado para el componente [B] incluyen diciandiamidas, los compuestos de aminas aromáticas, resinas de fenol novolac, resinas de cresol novolac, compuestos de polifenol, derivados de imidazol, tetrametil guanidinas, aminas con tiourea añadida, hidrazidas de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico y polimercaptanos.

En particular, el uso de una amina aromática como el agente de curado para el componente [B] hace posible producir una resina epoxi curada con alta resistencia al calor. Tales compuestos de aminas aromáticas incluyen, por ejemplo, 3,3'-diisopropil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-di-t-butil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-dietil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-di-t-butil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-diisopropil-5,5'-dietil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-di-t-butil-5,5'-dietil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-di-t-butil-5,5'-diisopropil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3',5,5'-tetra-t-butil-4,4'-diaminodifenil sulfona, 4,4'-diaminodifenil sulfona y 3,3'-diaminodifenil sulfona.

Para proporcionar materiales para naves espaciales y aviones, en particular, se prefiere el uso de 4,4'-diaminodifenil sulfona o 3,3'-diaminodifenil sulfona porque los productos curados resultantes tendrán alta resistencia al calor y módulo elástico, mientras que apenas sufrirán una disminución en el coeficiente de expansión lineal o una reducción en la resistencia al calor debido a absorción de agua. Estos compuestos de aminas aromáticas pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de los mismos. Cuando se mezclan con otros componentes, pueden ser polvo o líquido o los compuestos de amina aromática en polvo y líquido pueden mezclarse entre sí.

El componente [C] de acuerdo con la presente invención es un compuesto de amina aromática como se da por la fórmula (a) y en la fórmula (a), X representa uno seleccionado del grupo que consiste en C=O, S=O y O=P-OH y R₁ a R₄ cada uno representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que contiene 4 o menos átomos de carbono y un átomo de halógeno. El componente [C] actúa como un acelerador para la reacción entre la resina epoxi del componente [A] y el agente de curado del componente [B] y la reacción entre el compuesto de amina aromática del componente [C] y la resina epoxi del componente [A] libera calor de reacción para provocar

un aumento local de la temperatura en la composición de resina epoxi. Este aumento local de temperatura funciona para acelerar la reacción entre el agente de curado del componente [B] y la resina epoxi del componente [A] para acortar el período de tiempo requerido para completar la reacción de curado. Al tener un grupo funcional que retira electrones, el compuesto de amina aromática del componente [C] puede servir para un control moderado de la nucleofilidad de la amina para asegurar una vida útil deseada a temperaturas de proceso comúnmente usadas para la producción de preimpregnación. Si se usa un compuesto de amina aromática distinto del compuesto del componente [C] como acelerador de curado, la nucleofilidad de la amina es demasiado alta para lograr una vida útil deseada a temperaturas de proceso comúnmente usadas para la producción de preimpregnación, aunque puede ser posible acortar el tiempo de curado. Adicionalmente, puede obtenerse un producto de resina epoxi curada con alta resistencia al calor porque el compuesto de amina aromática del componente [C] tiene una estructura química rígida.

Algunos ejemplos del compuesto del componente [C] que contiene C=O como X en la fórmula (a) incluyen 4,4'-diaminodifenil cetona, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraetildifenil cetona, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrabromodifenil cetona, 3,4'-diaminodifenil cetona, 3,3'-diaminodifenil cetona, 4,4'-diamino-2,2'-dimetildifenil cetona, 4,4'-diamino-2,3'-dimetildifenil cetona, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenil cetona, 3,4'-diamino-5-metildifenil cetona, 3,4'-diamino-2'-metildifenil cetona, 3,4'-diamino-3'-metildifenil cetona, 3,4'-diamino-5,2'-dimetildifenil cetona, 3,4'-diamino-5,3'-dimetildifenil cetona, 3,3'-diamino-5-metildifenil cetona y 3,3'-diamino-5,5'-dimetildifenil cetona.

Algunos ejemplos del compuesto del componente [C] que contiene S=O como X en la fórmula (a) incluyen 4,4'-diaminodifenil sulfóxido, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraetildifenil sulfóxido, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrabromodifenil sulfóxido, 3,4'-diaminodifenil sulfóxido, 3,3'-diaminodifenil sulfóxido, 4,4'-diamino-2,2'-dimetildifenil sulfóxido, 4,4'-diamino-2,3'-dimetildifenil sulfóxido, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenil sulfóxido, 3,4'-diamino-5-metildifenil sulfóxido, 3,4'-diamino-2'-metildifenil sulfóxido, 3,4'-diamino-3'-metildifenil sulfóxido, 3,4'-diamino-5,2'-dimetildifenil sulfóxido, 3,4'-diamino-5,3'-dimetildifenil sulfóxido, 3,3'-diamino-5-metildifenil sulfóxido y 3,3'-diamino-5,5'-dimetildifenil sulfóxido.

Algunos ejemplos del compuesto del componente [C] que contiene O=P-OH como X en la fórmula (a) incluyen 4,4'-diaminodifenil sulfónico, ácido 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraetildifenil fosfínico, ácido 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrabromodifenil fosfínico, ácido 3,4'-diaminodifenil fosfínico, ácido 3,3'-diaminodifenil fosfínico, ácido 4,4'-diamino-2,2'-dimetildifenil fosfínico, ácido 4,4'-diamino-2,3'-dimetildifenil fosfínico, ácido 4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenil fosfínico, ácido 3,4'-diamino-5-metildifenil fosfínico, ácido 3,4'-diamino-2'-metildifenil fosfínico, ácido 3,4'-diamino-3'-metildifenil fosfínico, ácido 3,4'-diamino-5,2'-dimetildifenil fosfínico, ácido 3,4'-diamino-5,3'-dimetildifenil fosfínico, ácido 3,3'-diamino-5-metildifenil fosfínico y ácido 3,3'-diamino-5,5'-dimetildifenil fosfínico.

La composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención cumple ambos elementos (1) y (2) dados a continuación o ambos dos elementos (I) y (II) dados a continuación:

(1) número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C])/número de moles de grupos epoxi en el componente [A] = 0,5 a 1,5,
 (2) número de moles del componente [C]/número de moles del componente [B] = 0,02 a 5,0;

(I) el contenido del componente [C] es de 1 a 25 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [A] y
 (II) el contenido del componente [C] es de 1 a 55 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [B].

Se logra una alta curabilidad rápida y resistencia al calor si se cumple el requisito de 0,5 o más y 1,5 o menos en el artículo (1). La reacción de curado de la composición de resina se acelera si se cumple el requisito de 0,02 o más en el artículo (2), mientras que el acortamiento de la vida útil puede evitarse si se cumple el requisito de 5,0 o menos. La reacción de curado de la composición de resina se acelera si el contenido es de 1 parte en masa o más, mientras que el acortamiento de la vida útil puede evitarse si es de 25 partes en masa o menos, como se especifica en el artículo (I). La reacción entre el agente de curado y la resina epoxi se acelera y se logra una alta curabilidad rápida y resistencia al calor si el contenido es de 1 a 55 partes en masa como se especifica en el artículo (II).

En este punto, el número de moles de grupos epoxi en el componente [A] se calcula como se describe a continuación.

Número de moles de grupos epoxi en el componente [A] = número de partes en masa del componente [A] / equivalente de epoxi del componente [A]

Si el componente [A] contiene dos o más constituyentes de resina epoxi, se usa la suma del número de moles de grupos epoxi en cada constituyente y, por ejemplo, os cálculos se realizan como se muestra a continuación en el caso de dos constituyentes.

Número de moles de grupos epoxi en el componente [A] = número de partes en masa del constituyente 1 en el

componente [A]/equivalente de epoxi del constituyente 1 en el componente [A] + número de partes en masa del constituyente 2 en el componente [A]/equivalente epoxi del constituyente 2 en el componente [A]

5 Adicionalmente, el número de moles de átomos de hidrógeno activos en el componente [B] o [C] se calcula como se describe a continuación.

Número de moles de átomos de hidrógeno activo en el componente [B] = número de partes en masa del componente [B]/equivalente de hidrógeno activo del componente [B]

10 Número de moles de átomos de hidrógeno activo en el componente [C] = número de partes en masa del componente [C]/equivalente de hidrógeno activo del componente [C]

15 Además, la relación del número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C] al número de moles de grupos epoxi en el componente [A] es preferentemente de 0,05 a 0,9. La reacción de curado de la composición de resina se acelera si se cumple el requisito de 0,05 o más, mientras que el acortamiento de la vida útil puede evitarse si se cumple el requisito de 0,9 o menos.

En este punto, el número de moles del componente [B] o [C] se calcula como se describe a continuación.

20 Número de moles del componente [B] = número de partes en masa del componente [B]/peso molecular del componente [B]

Número de moles del componente [C] = número de partes en masa del componente [C]/peso molecular del componente [C]

25 Además del componente [C] de acuerdo con la presente invención, puede usarse otro acelerador de curado en combinación a menos que perjudique la resistencia al calor o la estabilidad al calor de la composición de resina epoxi. Algunos ejemplos de otro acelerador de curado de este tipo incluyen, por ejemplo, iniciadores de polimerización catiónica, aminas terciarias, compuestos de imidazol, compuestos de urea y compuestos de hidrazida.

30 Es preferible que la composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención incluya además una resina termoplástica como componente [D]. La adición de la resina termoplástica del componente [D] está destinada a controlar la pegajosidad del preimpregnado resultante, controlar la fluidez de la resina de matriz durante el curado térmico del preimpregnado y proporcionar un material de composite reforzado con fibra resistente sin afectar a la resistencia al calor o el módulo elástico. La resina termoplástica es preferentemente una que tiene una cadena principal de éter poliarílico y buenos ejemplos incluyen polisulfona, polifenil sulfona, polietersulfona, polieterimida, éter de polifenileno, poliéter éter cetona y poliéter éter sulfona. Estas resinas termoplásticas que tienen cadenas principales de éter poliarílico pueden usarse solas o pueden combinarse adecuadamente. En particular, la polietersulfona y la polieterimida pueden usarse adecuadamente porque sirven para producir un material de composite reforzado con fibra resistente sin afectar a la resistencia al calor o las propiedades mecánicas.

35 Las resinas termoplásticas útiles que tienen cadenas principales de poliaril éter tienen grupos funcionales terminales tales como aminas primarias, aminas secundarias, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos tiol, anhídridos y grupos halógenos (cloro, bromo). De estos, se prefieren los grupos halógenos porque tienen una baja reactividad con las resinas epoxi y, en consecuencia, sirven para producir un preimpregnado con alta estabilidad de almacenamiento, mientras que se prefieren grupos funcionales distintos de los grupos halógeno porque tienen una alta reactividad con las resinas epoxi y, en consecuencia, sirven para producir una composición de resina que realiza una fuerte adhesión entre la resina epoxi y la resina termoplástica.

40 La viscosidad de la composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención mantenida a 80 °C durante 2 horas es preferentemente 3,0 veces o menos, más preferentemente 2,0 veces o menos y aún más preferentemente 1,5 veces o menos, tan grande como la viscosidad inicial a 80 °C. En este punto, para determinar la velocidad de aumento de la viscosidad en la etapa de calentamiento a 80 °C durante 2 horas, la viscosidad η^*_{120} (viscosidad inicial a 80 °C) se mide después de mantener la muestra durante 1 minuto a 80 °C y la viscosidad η^*_{120} se mide después de mantener la muestra durante 2 horas a 80 °C, seguido de calcular la relación de $\eta^*_{120}/\eta^*_{120}$. La viscosidad a la que se hace referencia en el presente documento es la viscosidad compleja η^* que se determina usando un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica (ARES Rheometer, fabricado por TA Instruments) equipado con placas paralelas con un diámetro de 40 mm en condiciones de una frecuencia de 0,5 Hz y un espacio de 1 mm.

45 La velocidad de aumento de la viscosidad durante el calentamiento a 80 °C puede servir como un indicador de la vida útil de una composición de resina epoxi en una etapa de amasado de la composición de resina y una etapa de producción de preimpregnación. Más específicamente, una tasa menor de aumento de la viscosidad durante el calentamiento a 80 °C significa una vida útil más deseable. Si la tasa de aumento de la viscosidad de una composición de resina epoxi medida después de mantenerla durante 2 horas a 80 °C es de 3,0 o menos, sugiere que la composición de resina es tan alta en estabilidad térmica que el rendimiento de la impregnación de la fibra de

refuerzo con la resina no disminuye significativamente durante la etapa de producción de preimpregnación, dando lugar a moldeados que contienen pocos huecos.

5 Cuando se aplica a miembros estructurales de aeronaves, vehículos espaciales, vehículos, etc., en particular, se requiere resina epoxi curada con alta resistencia al calor. La evaluación de la resistencia al calor puede realizarse sobre la base de temperaturas de transición vítrea determinadas a partir de mediciones de viscoelasticidad dinámica. Es preferible que la composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención tenga una temperatura de transición vítrea de 170 °C o más, más preferentemente 180 °C o más y aún más preferentemente 190 °C o más. Se prefieren las composiciones de resina epoxi con altas temperaturas de transición vítrea porque pueden aplicarse a
10 materiales que requieren alta resistencia al calor.

Para la presente invención, puede ser deseable añadir partículas que contengan una resina termoplástica como componente primario. La existencia de partículas de resina termoplástica sirve para producir un material de composite reforzado con fibras que tiene capas de resina con una tenacidad mejorada (en lo sucesivo en el presente documento denominado en ocasiones capas de resina interlamínar) entre capas de fibras de refuerzo en el material de composite reforzado con fibras, que da lugar a una resistencia al impacto mejorada.
15

Dichas partículas de resina termoplástica pueden ser de una resina termoplástica que puede usarse como un componente mezclado en la composición de resina epoxi y en particular, las poliamidas son altamente preferibles. Entre otras poliamidas, poliamida 12, poliamida 6, poliamida 11, copolímeros de poliamida 6/12 y una poliamida parcialmente modificada con un compuesto epoxi en una estructura IPN (red de polímeros interpenetrantes) (poliamida semi-IPN) como se describe en el Ejemplo 1 de la Publicación de Patente Japonesa No Examinada (Kokai) N.º HEI 1-104624 pueden realizar una adhesión particularmente alta resistencia con resinas epoxi. Con respecto a la forma de las partículas de resina termoplástica, pueden ser partículas esféricas, partículas no esféricas o partículas porosas, de las cuales son preferibles las partículas esféricas porque garantizan una alta viscoelasticidad evitando el deterioro de las características del flujo de la resina y garantizan también una alta resistencia al impacto eliminando potenciales puntos de inicio de concentración de estrés. Los productos comerciales útiles de partículas de poliamida incluyen SP-500, SP-10, TR-1, TR-2, 842P-48 y 842P-80 (todos fabricados por Toray Industries, Inc.) y Orgasol (marca registrada) 1002D, 2001UD, 2001EXD, 2002D, 3202D, 3501D y 3502D (todos fabricados por Arkema K.K.). Estos materiales de partículas de poliamida pueden usarse individualmente o una pluralidad de los mismos puede usarse en combinación.
20
25
30

La composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención puede contener un agente de acoplamiento, partículas de resina termoestable o cargas inorgánicas tales como gel de sílice, negro de carbono, arcilla, nanotubo de carbono, grafeno, partículas de carbono y polvo de metal, a menos que perjudiquen el efecto ventajoso de la invención.
35

Para producir el preimpregnado de acuerdo con la presente invención, la composición de resina epoxi descrita anteriormente se usó como resina de matriz y esta composición de resina se combinó con fibras de refuerzo para formar una estructura de composite. Las fibras de refuerzo preferidas incluyen fibra de carbono, fibra de grafito, fibra de aramida y fibra de vidrio, de los cuales la fibra de carbono es particularmente preferible.
40

Los productos comercialmente disponibles de fibra de carbono incluyen Torayca (marca comercial registrada) T800G-24K, Torayca (marca comercial registrada) T800S-24K, Torayca (marca comercial registrada) T700G-24K, Torayca (marca comercial registrada) T300-3K y Torayca (marca comercial registrada) T700S-12K (fabricados todos por Toray Industries, Inc.).
45

Con respecto a la forma y el modo de alineación de las fibras de carbono, fibras largas paralelas en una dirección, tejidos tejidos u otras pueden adoptarse apropiadamente, pero si ha de obtenerse un material de composite con fibra de carbono que es de peso ligero y relativamente muy duradero, es preferible usar fibras de carbono en forma de fibras largas (haces de fibras) en paralelo en una dirección, tejido tejido u otras fibras continuas.
50

Diversos métodos de producción generalmente conocidos está disponible para producir el preimpregnado de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, puede producirse un preimpregnado apropiado por el método húmedo en el que se disuelve una resina matriz en un disolvente orgánico seleccionado del grupo de acetona, metiletilcetona, metanol, etc., para reducir su viscosidad y se usa para impregnar fibras de refuerzo o mediante el método de fusión en caliente en donde se calienta una resina de matriz para reducir su viscosidad sin usar un disolvente orgánico y se usa para impregnar fibras de refuerzo.
55

Con el método húmedo, las fibras de refuerzo pueden sumergirse en un líquido que contiene una de resina matriz y, después de sacarlo, el disolvente orgánico se evapora en un aparato tal como un horno para proporcionar un preimpregnado.
60

El método de fusión en caliente puede llevarse a cabo mediante un proceso en donde una resina de matriz, calentado para disminuir su viscosidad, se usa para impregnar directamente las fibras de refuerzo o mediante un proceso en donde se prepara primero una lámina de papel de liberación recubierta con película de resina (en lo
65

sucesivo en el presente documento, denominada ocasionalmente película de resina) compuesta por papel de liberación o similares recubierto con una resina de matriz se prepara primero y la lámina de papel de liberación recubierto con película de resina se une a una o cada superficie de una lámina de fibra de refuerzo, seguido de calentamiento y presurización para permitir que la lámina de fibra de refuerzo se impregne con una resina de matriz.

5 Para la producción del preimpregnado de acuerdo con la presente invención, el uso del método de fusión en caliente que puede impregnar fibras de refuerzo con una resina matriz sin usar un disolvente orgánico es preferible porque el preimpregnado resultante está sustancialmente libre de residuos de disolvente orgánico.

10 La cantidad de fibras de refuerzo por unidad de área del preimpregnado de acuerdo con la presente invención es preferentemente de 30 a 2.000 g/m². Si esta cantidad de fibras de refuerzo es inferior a 30 g/m², debe apilarse un mayor número de láminas para garantizar el grosor necesario al moldear material de composite reforzado con fibras, posiblemente dando lugar a operaciones problemáticas. Si esta cantidad de fibras de refuerzo es más de 2.000 g/m², por otro lado, el preimpregnado tiende a tener pobres propiedades de drapeado.

15 El contenido de fibra en masa en el preimpregnado de acuerdo con la presente invención es preferentemente del 30 al 90 % en masa, más preferentemente del 35 al 85 % en masa y aún más preferentemente del 40 al 80 % en masa. Si el contenido de fibra en masa es inferior al 30 % en masa, la cantidad de resina es tan grande que la ventaja de los materiales de composite reforzados con fibra en términos de alta resistencia específica y módulo específico se perderá y puede producirse una generación de calor excesivamente grande durante el curado en el proceso de moldeo de material de composite reforzado con fibra. Si el contenido de fibra en masa es superior al 90 % en masa, la resina puede no impregnarse adecuadamente, posiblemente dando como resultado un material de composite que contiene muchos huecos.

25 Por ejemplo, el material de composite reforzado con fibras de acuerdo con la presente invención puede producirse apilando láminas del preimpregnado mencionado anteriormente de acuerdo con la invención en una forma requerida y posteriormente presionadas mientras se calienta para curar la resina. En este punto, la aplicación de calor y presión se lleva a cabo usando un método adecuado tales como moldeo por presión, moldeo en autoclave, moldeo por embolsado, moldeo mediante cinta de envoltura y moldeo mediante presión interna.

30 Los materiales de composite reforzados con fibra pueden producirse mediante un método de moldeo sin preimpregnación en donde las fibras de refuerzo se impregnan directamente con la composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención, seguido de calentamiento para la curación y los ejemplos de tales métodos incluyen el laminado manual, devanado de filamentos, pultrusión, moldeo por inyección de resina y moldeo por transferencia de resina.

Ejemplos

40 La invención se describe en más detalle a continuación con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, el ámbito de la presente invención no está limitado por tales ejemplos. En lo sucesivo en el presente documento, el término "partes" usado para referirse a la proporción de un material componente significa "partes en masa" a menos que se indique lo contrario. La determinación de diversas características se realizó en un ambiente con una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50 % a menos que se especifique lo contrario.

45 <Material usado en Ejemplos y Ejemplos comparativos>

(1) Componente [A]: resina epoxi

- 50 • resina epoxi tipo bisfenol A (jER (marca registrada) 825, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) equivalente epoxi 175 (g/eq.)
- resina epoxi tipo bisfenol F (EPICLON (marca registrada) 830, fabricado por DIC Corporation) equivalente epoxi 172 (g/eq.)
- tetraglicidil diaminodifenil metano (Araldite (marca registrada) MY721, fabricado por Huntsman Advanced Materials GmbH) equivalente epoxi 113 (g/eq.)
- 55 • triglicidil-m-aminofenol (Araldite (marca registrada) MY0600, fabricado por Huntsman Advanced Materials GmbH) equivalente epoxi 106 (g/eq.)
- triglicidil-p-aminofenol (Araldite (marca registrada) MY0500, fabricado por Huntsman Advanced Materials GmbH) equivalente epoxi 106 (g/eq.)
- 60 • éter de triglicidilo de trifenilol metano (TACTIX742, fabricado por Huntsman Advanced Materials GmbH) equivalente epoxi 160 (g/eq.)

(2) Componente [B]: un agente de curado que tiene una temperatura inicial de generación de calor medida por calorimetría diferencial de barrido mayor que la temperatura inicial de generación de calor del componente [C]

- 65 • 4,4'-diaminodifenil sulfona (Seikacure S, fabricado por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.) temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 175 °C, hidrógeno activo equivalente 62

(g/eq.)

- 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DAS, fabricado por Mitsui Fine Chemical, Inc.) temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 166 °C, hidrógeno activo equivalente 62 (g/eq.)

5 (3) Componente [C]: compuesto representado por la fórmula (a).

- 4,4'-diaminodifenil cetona, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 151 °C, hidrógeno activo equivalente 53 (g/eq.)
- 4,4'-diaminodifenil sulfóxido, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 152 °C, hidrógeno activo equivalente 58 (g/eq.)
- ácido 4,4'-diaminodifenil fosfínico, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 155 °C, hidrógeno activo equivalente 62 (g/eq.)
- 3,3'-diaminodifenil cetona, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 143 °C, hidrógeno activo equivalente 53 (g/eq.)
- 3,3'-diaminodifenil sulfóxido, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 143 °C, hidrógeno activo equivalente 58 (g/eq.)
- ácido 3,3'-diaminodifenil fosfínico, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 146 °C, hidrógeno activo equivalente 62 (g/eq.)

20 (4) Compuesto X: compuestos no contenidos en el componente [B] o componente [C]

- 4,4'-diaminodifenil éter, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 121 °C, hidrógeno activo equivalente 50 (g/eq.)
- 4,4'-diaminodifenil metano, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 118 °C, hidrógeno activo equivalente 50 (g/eq.)
- 4,4'-diaminobenzanilida, temperatura inicial de generación de calor determinada por calorimetría diferencial de barrido 129 °C, hidrógeno activo equivalente 57 (g/eq.)

30 (5) Componente [D]: resina termoplástica

- polietersulfona (Sumikaexcel (marca registrada) PES5003P, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) <Métodos para la preparación y la evaluación de la composición de resina epoxi>

35 Las muestras de composición de resina epoxi preparadas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se examinaron mediante los métodos descritos a continuación.

(1) Preparación de composiciones de resina epoxi

40 Una resina epoxi adoptada como componente [A] como se especifica en las Tablas 1 a 5 y el compuesto del componente [D] se suministraron en un aparato de amasado y se amasaron con calor para disolver el compuesto del componente [D]. Después, la temperatura se redujo a 100 °C o menos mientras se continuaba amasando y se añadieron el componente [B] y el componente [C] como se especifica en las Tablas 1 a 5 (el componente [B] o el componente [C] no se añadió o el compuesto X se añade en lugar del componente [C] en algunos Ejemplos comparativos), seguido de agitación para proporcionar una composición de resina epoxi.

45 (2) Método para medir la viscosidad de la composición de resina epoxi después de mantenerla durante 1 minuto a 80 °C y su viscosidad después de mantenerla durante 2 horas a 80 °C. La viscosidad de la composición de resina epoxi se midió usando una máquina de medición dinámica de viscoelasticidad. (reómetro ARES, fabricado por TA Instruments) equipada con placas planas paralelas con un diámetro de 40 mm instaladas en las plantillas de medición superior e inferior. La composición de resina epoxi se ajustó entre las plantillas de medición superior e inferior separadas con una distancia de plantilla de 1 mm y las mediciones se realizaron en el modo de torsión (frecuencia de medición de 0,5 Hz). La viscosidad η^*_1 se midió después de mantener la muestra durante 1 minuto a 80 °C y la viscosidad η^*_{120} se midió después de mantenerlo durante 2 horas a 80 °C, seguido de calcular la tasa de aumento de la viscosidad (vida útil) como η^*_{120}/η^*_1 . En las Tablas 1 a 5, los resultados de la calificación de vida útil se representan por A, B, C y D cuando la tasa de aumento de la viscosidad fue de 1,5 o menos, más de 1,5 y 2,0 o menos, más de 2,0 y 3,0 o menos y más de 3,0, respectivamente.

(3) Método para medir la temperatura de transición vítrea del producto de resina epoxi curada

60 Primero se inyectó una composición de resina epoxi en un molde, se calentó en un secador de aire caliente a 30 °C a una velocidad de 1,5 °C/min, se curó con calor a 180 °C durante 2 horas y se enfrió a 30 °C a una velocidad de 2,5 °C/min para preparar una placa de resina curada con un espesor de 2 mm. Se cortó una pieza de prueba con un ancho de 12,7 mm y una longitud de 55 mm de la placa de resina curada y su temperatura de transición vítrea se determinó mediante la técnica DMA de acuerdo con SACMA SRM18R-94. La temperatura en el punto de intersección entre la tangente a la curva del módulo de almacenamiento G' en el estado vítreo y la tangente a la misma en el estado de transición se adoptó como la temperatura de transición vítrea. En este punto, las mediciones

se tomaron en condiciones de una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y una frecuencia de 1 Hz. En cuanto a la evaluación de resistencia al calor, A, B, C y D en las Tablas 1 a 5 representan una temperatura de transición vítrea de 190 °C o más, 180 °C o más y menos de 190 °C, 170 °C o más y menos de 180 °C y menos de 170 °C, respectivamente.

5

(4) Método para medir el tiempo de gel de la composición de resina epoxi

Usando un curelastómetro, la reactividad de curado de una composición de resina epoxi se determinó a partir de los cambios en el par de rotación con el tiempo. En este punto, se usó el Analizador de procesos de caucho RPA2000 (fabricado por Alpha Technologies) para calentar la pieza de prueba de 40 °C a 180 °C a una velocidad de 1,7 °C/min y se calentó a 180 °C durante 2 horas. El período de tiempo desde el inicio del calentamiento a 40 °C hasta que el par excedió 1 dNm se adoptó como el tiempo de gelificación. En cuanto a la evaluación rápida de curabilidad, A, B, C y D en las Tablas 1 a 5 representan un tiempo de gel de 80 minutos o menos, más de 80 minutos y 90 minutos o menos, más de 90 minutos y 95 minutos o menos y más de 95 minutos, respectivamente.

15

< Ejemplos 1 a 6 y Ejemplo comparativo 1 >

Los resultados obtenidos cuando los diversos aceleradores de curado listados en la Tabla 1 se usaron como componente [C] mostraron que un gran acortamiento del tiempo de gelificación, lo que indica una alta curabilidad rápida, se realizó sin un cambio significativo en la tasa de aumento de la viscosidad, en comparación con el Ejemplo comparativo 1 (que no contiene el componente [C]) descrito en la Tabla 4. La temperatura de transición vítrea no mostró una disminución significativa en los Ejemplos 1 a 6 en comparación con el Ejemplo comparativo 1 y se observó un alto valor de 190 °C o más.

20

25 <Ejemplos 7 a 15 y Ejemplos comparativos 2 a 10>

Como se ve en las Tablas 1, 2 y 4, los resultados obtenidos en los Ejemplos 7 a 15, donde se usaron diferentes resinas epoxi, muestran que la existencia de 4,4'-diaminodifenil cetona sirvió para lograr un gran acortamiento del tiempo de gelificación sin un cambio significativo en la tasa de aumento de la viscosidad, en comparación con los Ejemplos comparativos 2 a 10 (que no contiene el componente [C]). En los Ejemplos 7 a 11, un aumento en el contenido de tetraglicidil diaminodifenil metano, que es una resina epoxi que tiene tres o más grupos glicidilo en una molécula, sirve para realizar la tendencia preferida de mejora en la temperatura de transición vítrea sin una influencia adversa en la curabilidad rápida o la vida útil.

30

35 <Ejemplos 16 y 17 y Ejemplos comparativos 11 y 12>

Como se ve en las Tablas 2 y 5, los Ejemplos 16 y 17 usaron agentes de curado que son diferentes de aquellos usados en los Ejemplos 1 y 11 y los Ejemplos comparativos 1 y 6, que conducen a un acortamiento del tiempo de gel sin afectar la vida útil o la resistencia al calor en comparación con los ejemplos comparativos 11 y 12 (que no contienen el componente [C]). En comparación con los Ejemplos 1 y 11, se usó un agente de curado diferente en los Ejemplos 16 y 17 y dio resultados prácticamente satisfactorios aunque mostró una pequeña disminución en la vida útil y la resistencia al calor.

40

45 <Ejemplos 18 y 32>

Como se ve en las Tablas 2 y 3, el contenido del componente [C] se varió en los Ejemplos 18 a 21 y en los Ejemplos 27 a 32 y los resultados demostraron características prácticamente satisfactorias, aunque muestra que un aumento en el contenido tiende a conducir a una mayor tasa de aumento de la viscosidad, así como a un tiempo de gel más corto.

50

<Ejemplos 33 y 34>

Como se ve en la Tabla 3, los resultados de las pruebas con contenido variado de un agente de curado muestran que el tiempo de gel tiende a acortarse con un aumento en el contenido.

55

<Ejemplos comparativos 13 a 15>

Como se ve en la Tabla 5, cuando un compuesto X, que no está incluido en el componente [C], se usó como acelerador de curado, la tasa de aumento de la viscosidad fue alta y no se obtuvieron las características preferidas.

60

<Ejemplos comparativos 16 a 18>

Como se ve en el Ejemplo comparativo 16 en la Tabla 5, el componente [C] representaba menos de 1 parte en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [A], dando lugar a resultados no deseados incluyendo un acortamiento insuficiente del tiempo de gel. Como se ve en los Ejemplos comparativos 17 y 18, el componente [C] representó más de 25 partes en masa en relación con 100 partes en masa del componente [A], dando lugar a

65

características no deseadas que incluyen un aumento significativo en la tasa de aumento de la viscosidad y una disminución significativa en la temperatura de transición vítrea.

<Ejemplos comparativos 19 a 21>

5 Como se ve en el Ejemplo comparativo 19 en la Tabla 5, cuando el cociente de (el número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + el número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C]) dividido por el número de moles de grupos epoxi en el componente [A] fue menos de 0,5, la resistencia al calor fue baja y el tiempo de gelificación no se acortó lo suficiente, mostrando malos resultados. Como
10 se ve en el Ejemplo comparativo 20, adicionalmente, cuando el cociente de (el número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + el número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C]) dividido por el número de moles de grupos epoxi en el componente [A] fue más de 1,5, hubo un aumento significativo en la tasa de aumento de la viscosidad y una disminución significativa en la temperatura de transición vítrea, mostrando pobres características. Como se ve en la Tabla 6, la tasa de aumento de la viscosidad era grande y las características eran pobres en el Ejemplo comparativo 21, donde el contenido del componente [C] era grande.
15

<Ejemplos comparativos 22 a 24>

20 Como se ve en la Tabla 6, las evaluaciones de una composición de resina epoxi que consiste solo en componentes [A], [C] y [D] dieron malos resultados incluyendo una alta tasa de aumento de la viscosidad.

<Ejemplos comparativos 25 a 27>

25 Como se ve en la Tabla 6, cuando un compuesto X, que no está incluido en el componente [B], se usó como agente de curado, la tasa de aumento de viscosidad fue alta, indicando malos resultados.

30

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	
Composición de resina epoxi	Componente [A]											
	resina epoxi											
	epoxi tipo bisfenol A (JER®825)	40	40	40	40	40	40	100	80	60	20	
	epoxi tipo bisfenol F (EPICLON®830)											
	tetraglicidil diaminodifenil metano (Araldite ®MY721)	60	60	60	60	60	60		20	40	80	
	triglicidil-m-aminofenol (Araldite ®MY0600)											
	triglicidil-p-aminofenol (Araldite ®MY0500)											
	éter de triglicidilo de trifenilol metano (TACTIX742)											
	Componente [B]											
	agente de curado											
	4,4'-diaminodifenil sulfona (Seikacure S)	47	47	47	47	47	47	47	35	39	43	51
	3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DAS)											
	Componente [C]											
compuesto de fórmula (a)												
4,4'-diaminodifenil cetona	5							5	5	5	5	
4,4'-diaminodifenil sulfóxido		5										
ácido 4,4'-diaminodifenil fosfínico			5									
3,3'-diaminodifenil cetona				5								
3,3'-diaminodifenil sulfóxido						5						

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
ácido 3,3'-diaminodifenil fosfínico						5				
Componente [D] resina termoplástica										
polietersulfona (Sumikaexcel @PES5003P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(Número de moles de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + número de moles de hidrógeno activo contenidos en el componente [C])/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	1,12	1,11	1,10	1,12	1,11	1,10	1,15	1,14	1,13	1,12
Número de moles del componente [C]/número de moles del componente [B]	0,12	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,17	0,15	0,14	0,11
Número de moles de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	0,12	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,17	0,15	0,14	0,11
Contenido del componente [C] (partes en masa) en relación con 100 partes en masa del componente [B]	11	11	11	11	11	11	14	13	12	10
Características de la composición de resina	1,3	1,3	1,2	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,1
tasa de aumento de viscosidad (-) vida útil	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
tiempo de gel (min)	79	80	84	76	77	80	72	75	78	84
curabilidad rápida	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B
temperatura de transición vítrea (°C)	203	199	205	201	197	203	180	188	195	214
resistencia térmica	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A

[Tabla 2]

		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Composición de resina epoxi	Componente [A]										
	resina epoxi		40	40			40		40	40	40
	epoxi tipo bisfenol A (JER®825)										
	epoxi tipo bisfenol F (EPICLON®830)					40					
	tetraglicidil diaminodifenil metano (Araidite ®MY721)	100			60	60		60	100	60	60
	triglicidil-m-aminofenol (Araidite ®MY0600)		60								
	triglicidil-p-aminofenol (Araidite ®MY0500)			60							
	éter de triglicidil de trifenil metano (TACTIX742)				40						
	Componente [B]										
	agente de curado										
	4,4'-diaminodifenil sulfona (Seikacure S)	55	49	49	48	47			47	47	47
	3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DAS)							47	55		
	Componente [C]										
	compuesto de fórmula (a)										
	4,4'-diaminodifenil cetona	5	5	5	5	5	5	5	5	1	3
4,4'-diaminodifenil sulfóxido											
ácido 4,4'-diaminodifenil fosfínico											
Componente [D]											
resina termoplástica											

(continuación)

	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
polietersulfona (Sumikaexcel @PES5003P)										
(Número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C])/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	1,11	1,11	1,11	1,11	1,12	1,12	1,11	1,02	1,07	1,25
Número de moles del componente [C]/número de moles del componente [B]	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,02	0,07	0,25
Número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,02	0,07	0,25
Contenido del componente [C] (partes en masa) en relación con 100 partes en masa del componente [B]	9	10	10	10	11	11	9	2	6	21
Características de la composición de resina	1,1	1,4	1,4	1,3	1,3	1,5	1,3	1,2	1,3	1,7
tasa de aumento de viscosidad (-) vida útil	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
tiempo de gel (min)	88	76	78	79	79	73	82	93	85	76
curabilidad rápida	B	A	A	A	A	A	B	C	B	A
temperatura de transición vítrea (°C)	228	193	198	227	192	193	220	201	202	190
resistencia térmica	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[Tabla 3-1]

		Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Composición de resina epoxi	componente [A] resina epoxi							
	epoxi tipo bisfenol A (ER@825)	40	40	40	40	40	40	40
	epoxi tipo bisfenol F (EPICLON@830)							
	tetraglicidil diaminodifenil metano (Araidite @MY721)	60	60	60	60	60	60	60
	triglicidil-m-aminofenol (Araidite @MY0600)							
	triglicidil-p-aminofenol (Araidite @MY0500)							
	éter de triglicidilo de trifenilol metano (TACTIX742)							
	componente [B] agente de curado							
	4,4'-diaminodifenil sulfona (Seikacure S)	47	20	20	20	20	10	47
	3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DAS)							
	componente [C] compuesto de fórmula (a)							
	4,4'-diaminodifenil cetona	20	5	10	25	32	32	
	4,4'-diaminodifenil sulfoxido							1
	ácido 4,4'-diaminodifenil fosfínico							
	componente [D] resina termoplástica							
polietersulfona (Sumikaexcel @PES5003P)	10	10	10	10	10	10	10	
(Número de moles de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C])/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	1,49	0,55	0,67	1,05	1,22	1,01	1,02	
Número de moles del componente [C]/número de moles del componente [B]	0,50	0,29	0,58	1,46	1,87	3,74	0,02	
Número de moles de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	0,50	0,12	0,25	0,62	0,79	0,79	0,02	
Contenido del componente [C] (partes en masa) en relación con 100 partes en masa del componente [B]	43	25	50	125	160	320	2	
Características de la composición de resina	tasa de aumento de viscosidad (-) vida útil	2,2	1,1	1,5	2,0	2,3	2,0	1,2
	tiempo de gel (min)	C	A	A	B	C	B	A
	curabilidad rápida	63	85	80	68	64	66	93
Características de la resina curada	temperatura de transición vítrea (°C)	181	173	181	205	201	207	201
	resistencia térmica	B	C	B	A	A	A	A

[Tabla 3-2]

		Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo 31	Ejemplo 32	Ejemplo 33	Ejemplo 34
Composición de resina epoxi	componente [A] resina epoxi							
	epoxi tipo bisfenol A (JER®825)	40	40	40	40	40	40	40
	epoxi tipo bisfenol F (EPICLON®830)							
	tetraglicidil diaminodifenil metano (Araldite®MY721)	60	60	60	60	60	60	60
	triglicidil-m-aminofenol (Araldite®MY0600)							
	triglicidil-p-aminofenol (Araldite®MY0500)							
	éter de triglicidilo de trifenilol metano (TACTIX742)							
	componente [B] agente de curado							
	4,4'-diaminodifenil sulfona (Seikacure S)	47	47	47	47	47	47	33
	3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DAS)							
componente [C] compuesto de fórmula (a)								
4,4'-diaminodifenil cetona							5	
4,4'-diaminodifenil sulfoxido	3	10						
ácido 4,4'-diaminodifenil fosfinico			1	3	10			
componente [D] resina termoplástica								
polietersulfona (Sumikaexcel®PES5003P)	10	10	10	10	10	10	10	
(número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C])/número de moles de grupos epoxi en el Componente [A]	1,07	1,23	1,02	1,07	1,25	0,82	1,33	
número de moles del componente [C]/número de moles del componente [B]	0,07	0,23	0,02	0,06	0,21	0,18	0,10	
Número de moles de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	0,07	0,23	0,02	0,06	0,21	0,12	0,12	
Contenido del componente [C] (partes en masa) en relación con 100 partes en masa del componente [B]	6	21	2	6	21	15	9	
Características de la composición de resina								
tasa de aumento de viscosidad (-)	1,3	1,7	1,1	1,1	1,5	1,1	1,5	
vida útil	A	B	A	A	A	A	A	
tiempo de gel (min)	87	77	94	89	81	89	77	
curabilidad rápida	B	A	C	B	B	B	A	
temperatura de transición vítrea (°C)	200	186	201	204	195	182	193	
resistencia térmica	A	B	A	A	A	B	A	

[Tabla 4]

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	
Composición de resina epoxi	Componente [A] resina epoxi tipo bisfenol A (JER@825)	40	100	80	60	20	40	40	40			
	epoxi tipo bisfenol F (EPI-CLON@830)										40	
	tetraglicidil aminodifenil metano (Araldite @MY721)	60		20	40	80	100			60	60	
	triglicidil-m-aminofenol (Araldite @MY0600)							60				
	triglicidil-p-aminofenol (Araldite @MY0500)								60			
	éter de triglicidilo de trifenilol metano (TACTIX742)									40		
	Componente [B] agente de curado											
	4,4'-diaminodifenil sulfona (Seikacure S)	47	35	39	43	51	55	49	49	48	47	

(continuación)

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DAS)										
Componente [D] resina termoplástica										
polietersulfona (Sumikaexcel @PES5003P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(Número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C])/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99
Número de moles del componente [C]/número de moles del componente [B]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Contenido del componente [C] (partes en masa) en relación con 100 partes en masa del componente [B]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Características de la composición de resina	1,2	1,4	1,4	1,3	1,1	1,1	1,4	1,4	1,3	1,3
tasa de aumento de viscosidad (-)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
vida útil	105	98	100	103	109	113	100	102	104	104
tiempo de gel (min)										

(continuación)

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
Características de la resina curada	201	178	188	193	210	222	191	195	225	190
curabilidad rápida										
temperatura de transición vítrea (°C)										
resistencia térmica	A	C	B	A	A	A	A	A	A	A

[Tabla 5]

		Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16	Ejemplo comparativo 17	Ejemplo comparativo 18	Ejemplo comparativo 19	Ejemplo comparativo 20	
Composición de resina epoxi	Componente [A]											
	resina epoxi											
	epoxi tipo bisfenol A (JER@825)	40		40	40	40	40	40	40	40	40	
	epoxi tipo bisfenol F (EPI-CLON@830)											
	tetraglicidil diaminodifenil metano (Araldite @MY721)	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	
	triglicidil-m-aminofenol (Araldite @MY0600)											
	triglicidil-p-aminofenol (Araldite @MY0500)											
	éter de triglicidilo de trifenilol metano (TACTIX742)											
	Componente [B]											
	agente de curado											
	4,4'-diaminodifenil sulfona (Seikacure S)			47	47	47	47	47	47	47	15	71
	3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DAS)	47	55									

(continuación)

	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16	Ejemplo comparativo 17	Ejemplo comparativo 18	Ejemplo comparativo 19	Ejemplo comparativo 20
componente [C] de compuesto de fórmula (a)										
4,4'-diaminodifenil cetona						0,5	25	30	5	5
4,4'-diaminodifenil sulfóxido										
ácido 4,4'-diaminodifenil fosfínico										
Compuesto X no incluido componente [B] o componente [C]										
4,4'-diaminodifenil éter			5							
4,4'-diaminodifenil metano				5						
4,4'-diaminobenzamida					5					
Componente [D] resina termoplástica										
polietersulfona (Sumikaexcel @PES5003P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(Número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C])/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,62	1,74	0,44	1,63

(continuación)

	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16	Ejemplo comparativo 17	Ejemplo comparativo 18	Ejemplo comparativo 19	Ejemplo comparativo 20
Número de moles del componente [C]/número de moles del componente [B]	0	0	0	0	0	0,012	0,62	0,75	0,39	0,08
Número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	0	0	0	0	0	0,01	0,62	0,75	0,12	0,12
Contenido del componente [C] (partes en masa) en relación con 100 partes en masa del componente [B]	0	0	0	0	0	1	53	64	33	7
Características de la composición de resina	1,5	1,4	4,5	4,7	3,5	1,2	2,5	3,2	1,1	2,1
	A	A	D	D	D	A	C	D	A	C
	100	108	76	74	78	98	72	70	91	73
Características de la resina curada	D	D	A	A	A	D	A	A	C	A
	192	216	191	189	201	201	175	165	165	170
	A	A	A	B	A	A	C	D	D	C

[Tabla 6]

Composición de resina epoxi		Ejemplo comparativo 21	Ejemplo comparativo 22	Ejemplo comparativo 23	Ejemplo comparativo 24	Ejemplo comparativo 25	Ejemplo comparativo 26	Ejemplo comparativo 27
componente [A] resina epoxi tipo bisfenol A (JER®25)		40	40	40	40	40	40	40
epoxi tipo bisfenol F (EPICLON®830)								
tetraglicidil diaminodifenil metano (Araldite ®MY721)		60	60	60	60	60	60	60
triglicidil-m-aminofenol (Araldite ®MY0600)								
triglicidil-p-aminofenol (Araldite ®MY0500)								
éter de triglicidilo de trifenilol metano (TACTIX742)								
componente [B] agente de curado								
4,4'-diaminodifenil sulfona (Seikacure S)		10						
3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DAS)								
componente [C] compuesto de fórmula (a)								
4,4'-diaminodifenil cetona		50	40			5	5	5
4,4'-diaminodifenil sulfoxido ácido 4,4'-diaminodifenil fosfínico				44				
Compuesto X compuesto no incluido en el componente [B] o componente [C]								
4,4'-diaminodifenil éter						33		
4,4'-diaminodifenil metano							33	
4,4'-diaminobenzanilida								38
componente [D] resina termoplástica								
polietersulfona (Sumikaexcel ®PES5003P)		10	10	10	10	10	10	10

(continuación)

	Ejemplo comparativo 21	Ejemplo comparativo 22	Ejemplo comparativo 23	Ejemplo comparativo 24	Ejemplo comparativo 25	Ejemplo comparativo 26	Ejemplo comparativo 27
(Número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [B] + número de moles de átomos de hidrógeno activo contenidos en el componente [C])/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	1,45	0,99	1,00	1,00	0,12	0,12	0,12
Número de moles del componente [C]/número de moles del componente [B]	5,85	-	-	-	-	-	-
número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]/número de moles de grupos epoxi en el componente [A]	1,24	0,99	1,00	1,00	0,12	0,12	0,12
Contenido del componente [C] (partes en masa) en relación con 100 partes en masa del componente [B]	500	-	-	-	-	-	-
Características de la composición de resina	3,8	3,5	3,6	3,1	5,5	5,8	4,5
	tasa de aumento de viscosidad (-)	D	D	D	D	D	D
	vida útil	58	69	70	76	72	70
Características de la resina curada	A	A	A	A	A	A	A
	tiempo de gel (min)	182	210	197	215	185	205
temperatura de transición vítrea (°C)	B	A	A	A	B	B	A
resistencia térmica							

REIVINDICACIONES

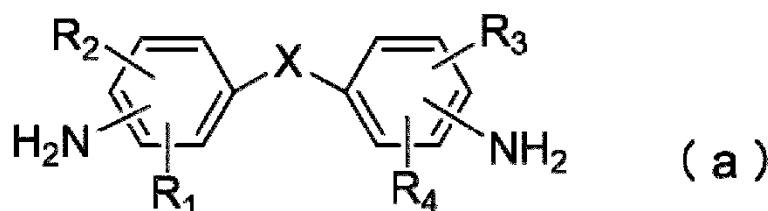
1. Una composición de resina epoxi que comprende al menos los componentes [A] a [C] dados a continuación, cumpliendo el contenido de cada componente las ecuaciones (1) y (2):

[A] una resina epoxi,

[B] un agente de curado que tiene una temperatura de partida de generación de calor, según se mide por calorimetría diferencial de barrido como se describe en la presente memoria descriptiva, que es más alta que la temperatura inicial de generación de calor del componente [C] y

[C] un compuesto representado por la fórmula (a),

[Fórmula química 1]



en donde en la fórmula (a), X representa uno seleccionado del grupo que consiste en C=O, S=O y O=P-OH y R₁ a R₄ cada uno representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que contiene 4 o menos átomos de carbono y un átomo de halógeno;

(1) $0,5 \leq (\text{número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [B]} + \text{número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]}) / \text{número de moles de grupos epoxi en el componente [A]} \leq 1,5$ y

(2) $0,02 \leq \text{número de moles del componente [C]} / \text{número de moles del componente [B]} \leq 5,0$.

2. Una composición de resina epoxi como se establece en la reivindicación 1, en donde la proporción de mezcla entre el componente [A] y el componente [C] cumple con la relación dada a continuación:

(3) $0,05 \leq \text{número de moles de átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente [C]} / \text{número de moles de grupos epoxi en el componente [A]} \leq 0,9$.

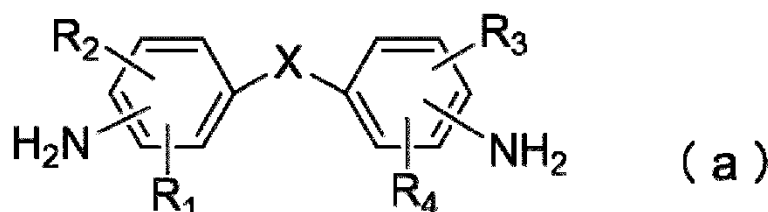
3. Una composición de resina epoxi que comprende al menos los componentes [A] a [C] dados a continuación, siendo el contenido del componente [C] de 1 a 25 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [A] y siendo el contenido del componente [C] de 1 a 55 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [B]:

[A] una resina epoxi,

[B] un agente de curado que tiene una temperatura inicial de generación de calor medida por calorimetría diferencial de barrido como se describe en la presente memoria descriptiva, que es más alta que la temperatura inicial de generación de calor del componente [C] y

[C] un compuesto representado por la fórmula (a),

[Fórmula química 2]



en donde en la fórmula (a), X representa uno seleccionado del grupo que consiste en C=O, S=O y O=P-OH y R₁ a R₄ cada uno representa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que contiene 4 o menos átomos de carbono y un átomo de halógeno.

4. Una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente [A] incluye una resina epoxi que tiene tres o más grupos glicidilo en una molécula.

- 5 5. Una composición de resina epoxi como se establece en la reivindicación 4, en donde una resina epoxi de tipo glicidil amina que tiene tres o más grupos glicidilo en una molécula representa de 40 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente [A].
6. Una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente [B] es un compuesto de amina aromática.
- 10 7. Una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde X en la fórmula (a) es C=O.
8. Una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde X en la fórmula (a) es S=O.
- 15 9. Una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde X en la fórmula (a) es O=P-OH.
- 20 10. Una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende además un componente [D] como se describe a continuación:
[D] resina termoplástica.
- 25 11. Una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que, cuando se cura a 180 °C durante 2 horas, forma un material curado que tiene una temperatura de transición vítrea de 170 °C o más según se determina por la medición dinámica de la viscoelasticidad como se indica en la descripción.
- 30 12. Una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la viscosidad de la misma medida después de la retención a 80 °C durante 2 horas es 3,0 veces, o menos, mayor que la viscosidad inicial a 80 °C.
- 35 13. Un material preimpregnado que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Un material de composite reforzado con fibras obtenible mediante el curado del material preimpregnado que se establece en la reivindicación 13.
15. Un material de composite reforzado con fibras que comprende una resina curada obtenible curando una composición de resina epoxi como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y fibras de refuerzo.