

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 196**

51 Int. Cl.:

C08G 65/40 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 71/10 (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01)
C08G 75/23 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2017** **PCT/JP2017/033254**
87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2018** **WO18052079**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2017** **E 17850980 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3514194**

54 Título: **Micropartículas de poliéter aromático, método para producir un producto de resina curada y método para producir material compuesto reforzado con fibras de carbono**

30 Prioridad:

16.09.2016 JP 2016181324

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2024

73 Titular/es:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
27-1, Shinkawa 2-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es:

OHTOMO SHINJI y
SHODA YOSHIO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 989 196 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

Micropartículas de poliéter aromático, método para producir un producto de resina curada y método para producir material compuesto reforzado con fibras de carbono

Campo técnico

La presente invención se refiere a micropartículas de poliéter aromático, a un método para producir un producto de resina curada y a un método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono.

Se reivindica la prioridad sobre la solicitud de patente japonesa n.º 2016-181324, presentada el 16 de septiembre de 2016.

Antecedentes de la técnica

Se sabe que un material compuesto reforzado con fibras de carbono (en lo sucesivo, denominado "CFRP" en algunos casos) en el que se utiliza fibras de carbono como fibras de refuerzo es liviano y tiene una resistencia excelente. Como método para producir CFRP, con frecuencia se utiliza un método en el que se lamina una pluralidad de láminas de material preimpregnado como material intermedio similar a una lámina obtenido impregnando fibras de carbono con una resina de matriz y, a continuación, la resina de matriz se cura.

Como resina de matriz utilizada en el material preimpregnado, desde el punto de vista de la resistencia al calor o la productividad, se utiliza principalmente una composición de resina termoendurecible. En concreto, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, tales como la adhesividad con respecto a las fibras de carbono, preferentemente se usa una composición de resina epoxi.

Aunque la composición de resina epoxi tiene una resistencia al calor extremadamente excelente, su fragilidad es un problema. Por lo tanto, se sabe que, en el momento de producir la composición de resina epoxi, la composición se forma en un compuesto con una resina termoplástica para mejorar la tenacidad. Como dicha resina termoplástica, desde el punto de vista de la resistencia al calor o la resistencia química, en algunos casos se utiliza un poliéter aromático.

Como resultado de una reacción de curado, la resina epoxi y el poliéter aromático forman una estructura de separación de fases, tal como una fase cocontinua o una fase de mar-isla. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, la estructura de separación de fases es preferentemente una fase cocontinua.

Como el poliéter aromático utilizado en el CFRP, desde el punto de vista de la reactividad con una resina epoxi, con frecuencia se utiliza poliéter aromático que tiene un grupo hidroxilo fenólico en un terminal del mismo (véase el documento de patente 1).

El documento de patente 2 se refiere a métodos para producir una polietersulfona (PES) aromática que tiene grupos terminales hidroxifenilo adecuados como agente de aleación, que comprende la etapa de calentar una polietersulfona aromática obtenida previamente mediante polimerización y un compuesto de fenol dihidroxílico y/o agua y un compuesto básico en un disolvente polar aprótico. De acuerdo con este método, se puede producir un PES que tiene grupos terminales hidroxifenilo reactivos, que se puede dispersar finamente de forma adecuada en una resina de matriz cuando una resina termoplástica o resina termoendurecible y el PES se alean entre sí.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

- [Documento de Patente 1] Solicitud de patente japonesa no examinada, Primera Publicación n.º 2007-231234
[Documento de Patente 2] Solicitud de patente europea n.º 2 189 487 A1

Sumario de la invención

Problema técnico

Sin embargo, en el momento de producir un CFRP, en el caso en el que el poliéter aromático descrito en el documento de patente 1 se disuelva en una resina epoxi líquida, a veces aquel tarda mucho en disolverse. Además, la viscosidad de un componente de resina líquida obtenido disolviendo el poliéter aromático en la resina epoxi es alta y, en consecuencia, a veces la manejabilidad es pobre. Además, es un problema que la temperatura a la que la resina epoxi y el poliéter aromático forman un producto de resina curada que tiene una fase cocontinua sea alta. Por lo tanto, el poliéter aromático descrito en el documento de patente 1 tiene el problema de tener una productividad que es insuficiente para producir un CFRP. El poliéter aromático descrito en el documento de patente 1 también tiene el problema de tener una productividad insuficiente no sólo para producir un CFRP, sino también para producir un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático.

La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias anteriores, y un objetivo de la misma es proporcionar micropartículas de poliéter aromático que presentan una productividad excelente en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y poliéter aromático. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un producto de resina curada y un método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono en el que se utilizan micropartículas de poliéter aromático.

Solución al problema

Para lograr los objetivos anteriores, un aspecto de la presente invención proporciona micropartículas de poliéter aromático que contienen un poliéter aromático como material que forma las partículas y contienen grupos hidroxilo fenólicos en un contenido igual o superior a 80 $\mu\text{mol/g}$, en donde una proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50,0 μm es igual o superior al 50 % en volumen.

El peso molecular promedio en número P_n del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático es igual o superior a 5000 e igual o inferior a 13 000.

En un aspecto de la presente invención, un diámetro máximo de partícula es preferentemente igual o inferior a 2 mm, y una proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 160 μm es preferentemente igual o superior al 95 % en volumen.

En un aspecto de la presente invención, un ángulo de reposo es preferentemente igual o superior a 30°.

En un aspecto de la presente invención, una viscosidad reducida es preferentemente igual o inferior a 0,36 dl/g.

En un aspecto de la presente invención, las micropartículas de poliéter aromático pueden contener un disolvente orgánico en una cantidad igual o inferior a 5000 ppm.

En un aspecto de la presente invención, un contenido de cenizas puede ser igual o inferior al 0,5 %.

Un aspecto de la presente invención proporciona un método para producir un producto de resina curada que incluye una etapa de disolver las micropartículas de poliéter aromático en una resina epoxi para obtener una solución, y una etapa de curar la solución obtenida.

Un aspecto de la presente invención proporciona un método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono que incluye una etapa de disolver las micropartículas de poliéter aromático en una resina epoxi para obtener una solución, una etapa de impregnación de las fibras de carbono con la solución obtenida, y una etapa de curado de la solución con la que se impregnan las fibras de carbono.

La presente invención es como se describe en las reivindicaciones.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporcionan micropartículas de poliéter aromático que presentan una productividad excelente en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y poliéter aromático. Además, se proporcionan un método para producir un producto de resina curada y un método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono en donde se utilizan micropartículas de poliéter aromático.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen STEM que muestra una estructura de separación de fases del ejemplo 1.

La figura 2 es una imagen SEM que muestra una estructura de separación de fases del ejemplo comparativo 2.

La figura 3 es una imagen SEM que muestra una estructura de separación de fases del ejemplo comparativo 2.

Descripción de realizaciones

<Micropartículas de poliéter aromático>

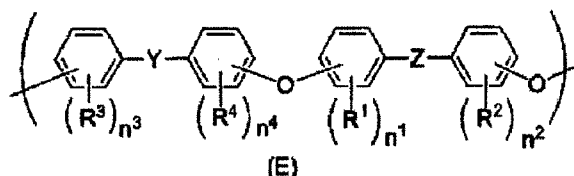
Las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización contienen grupos hidroxilo fenólicos en un contenido igual o superior a 80 $\mu\text{mol/g}$, en donde una proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50,0 μm es igual o superior al 50 % en volumen con respecto al volumen total de las micropartículas de poliéter aromático.

Las micropartículas de poliéter aromático de un aspecto de la presente invención están formadas por un material que es un poliéter aromático termoplástico. Es decir, las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización contienen una pluralidad de partículas que contienen un poliéter aromático termoplástico. "Las micropartículas de

poliéter aromático están formadas por un material que es un poliéter aromático" significa que las micropartículas de poliéter aromático contienen el poliéter aromático en un contenido igual o superior al 95 % en masa con respecto a la masa total de las micropartículas de poliéter aromático. Las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización contienen el poliéter aromático preferentemente en un contenido igual o superior al 98 % en masa y más preferentemente en un contenido igual o superior al 99 % en masa, con respecto a la masa total de las micropartículas de poliéter aromático.

En un aspecto, las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización contienen componentes distintos del poliéter aromático en un contenido igual o inferior al 5 % en masa. Algunos ejemplos de "componentes distintos del poliéter aromático" incluyen un monómero, un catalizador ácido, o un disolvente orgánico usado en la reacción de polimerización del poliéter aromático, cenizas generadas por la reacción de polimerización y similares.

El poliéter aromático termoplástico tiene una unidad repetitiva representada por la fórmula general (E).

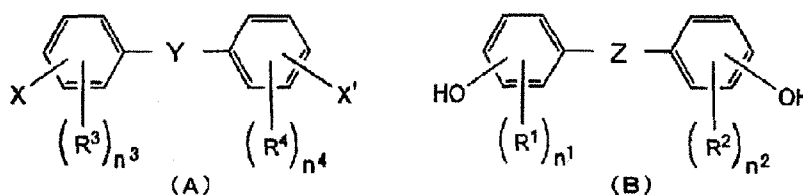


(En la fórmula (E), Y representa $-\text{SO}_2-$ o $-\text{CO}-$. Z representa un grupo alquilideno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, $-\text{SO}_2-$ o $-\text{CO}-$. R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, n^1 , n^2 , n^3 y n^4 representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4. En un caso donde cada uno de n^1 , n^2 , n^3 y n^4 son un número entero de 2 a 4, una pluralidad de R^1 , R^2 , R^3 o R^4 pueden ser iguales o diferentes entre sí).

En la presente memoria descriptiva, el poliéter aromático representado por la fórmula (E), en donde Y es un grupo sulfonilo ($-\text{SO}_2-$) y Z es un grupo sulfonilo o un grupo alquilideno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, se denomina "poliétersulfona aromática". Además, el poliéter aromático representado por la fórmula (E), en donde Y es un grupo carbonilo ($-\text{CO}-$) y Z es un grupo carbonilo o un grupo alquilideno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, se denomina "poliétercetona aromática".

En la fórmula (E), Y y Z son preferentemente grupos sulfonilo. El poliéter aromático en el que Y y Z son grupos sulfonilo se denomina concretamente "PES" en algunos casos.

El poliéter aromático se puede obtener polimerizando un compuesto de dihalógeno (A) representado por la fórmula general (A) (en adelante, denominado simplemente "compuesto de dihalógeno (A)" en algunos casos) y un fenol divalente (B) representado por la fórmula general (B) (en adelante, denominado simplemente "fenol divalente (B)" en algunos casos).



(En la fórmula (A), X y X' representan, cada uno independientemente, un átomo de halógeno. En la fórmula (A) o la fórmula (B), Y y Z son iguales que Y y Z descritos anteriormente. R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 descritos anteriormente, n^1 , n^2 , n^3 y n^4 son iguales que n^1 , n^2 , n^3 y n^4 descritos anteriormente. En un caso donde n^1 , n^2 , n^3 o n^4 es un número entero de 2 a 4, una pluralidad de R^1 , R^2 , R^3 o R^4 pueden ser iguales o diferentes entre sí).

[Compuesto de dihalógeno (A)]

El compuesto de dihalógeno (A) está representado por la fórmula general (A).

En la fórmula (A), X y X' representan, cada uno independientemente, un átomo de halógeno. Algunos ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. Entre estos, es preferible un átomo de cloro.

Siempre que un número de posición de cada átomo de carbono al que Y está unido sea la posición 1, los átomos de halógeno representados por X y X' pueden estar unidos a cualquiera de los átomos de carbono en la posición 2, la posición 3 y la posición 4. Sin embargo, es preferible que los átomos de halógeno estén unidos preferentemente a un átomo de carbono en la posición 4. En el presente documento, los átomos de carbono a los que se puede enlazar el

átomo de halógeno representado por X y X' no incluyen el átomo de carbono al que R³ o R⁴ está unido.

Tal como se ha descrito anteriormente, Y representa -SO₂- o -CO-. Y es preferentemente -SO₂-.

- 5 Es decir, el compuesto de dihalógeno (A) es preferentemente bis(4-clorofenil)sulfona. En lugar de un átomo de hidrógeno, uno o ambos de los grupos representados por R³ y R⁴ pueden estar unidos a la bis(4-clorofenil)sulfona.

En la fórmula (A), R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

- 10 Los grupos alquilo representados por R³ y R⁴ pueden ser cualquiera de grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos. Los grupos alquilo son preferentemente grupos alquilo lineales o ramificados. Algunos ejemplos de los grupos alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo y un grupo *terc*-butilo.

- 15 Los grupos alcoxi representados por R³ y R⁴ pueden ser cualquiera de grupos alcoxi lineales, ramificados y cíclicos. Los grupos alcoxi son preferentemente grupos alcoxi lineales o ramificados. Algunos ejemplos de los grupos alcoxi incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi y un grupo *terc*-butoxi.

- 20 En la fórmula (A), n³ es el número de enlaces de R³. Además, en la fórmula (A), n⁴ es el número de enlaces de R⁴. n³ y n⁴ representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4.

- 25 En un caso donde n³ y n⁴ son números enteros distintos de 0, la posición de unión del correspondiente R³ o R⁴ no presenta limitaciones concretas. En un caso donde n³ y n⁴ son números enteros distintos de 0, siempre que un número de posición de cada átomo de carbono al que Y está unido sea la posición 1, cada uno de los grupos representados por R³ o R⁴ puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono en la posición 2, la posición 3, la posición 4, la posición 5 y la posición 6. El grupo está preferentemente unido a un átomo de carbono distinto del átomo de carbono de la posición 4, y preferentemente está unido a un átomo de carbono distinto del átomo de carbono de la posición 3 o la posición 5. En el presente documento, los átomos de carbono a los que están unidos los grupos representados por R³ y R⁴ no incluyen el átomo de carbono al que X o X' está unido.

- 35 En un caso donde n³ o n⁴ es un número entero de 2 a 4, una pluralidad de R³ o R⁴ pueden ser iguales o diferentes entre sí. Por ejemplo, en un caso donde n³ es un número entero de 2 a 4, todas las piezas n³ de R³ pueden ser iguales o diferentes entre sí. Además, en un caso donde n³ es 3 o 4, sólo algunos de los R³ pueden ser iguales entre sí. Lo mismo es cierto para las piezas n⁴ de R⁴.

- 40 n³ y n⁴ preferentemente representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3, más preferentemente cada uno representa independientemente un número entero de 0 a 2, y en especial preferentemente cada uno representa independientemente 0 o 1.

Algunos ejemplos de un compuesto de dihalógeno (A) preferible incluyen bis(4-clorofenil)sulfona (también denominada 4,4'-diclorodifenilsulfona).

- 45 [Fenol divalente (B)]

El fenol divalente (B) está representado por la fórmula general (B).

- 50 En el fenol divalente (B), siempre que un número de posición de cada átomo de carbono al que está unido cada Z sea la posición 1, dos grupos hidroxil (-OH) pueden estar unidos a cualquiera de los átomos de carbono en la posición 2, la posición 3 y la posición 4. Sin embargo, es preferible que los grupos hidroxil estén unidos a un átomo de carbono en la posición 4. En el presente documento, los átomos de carbono a los que están unidos dos grupos hidroxil no incluyen el átomo de carbono al que R¹ o R² está unido.

- 55 En la fórmula (B), tal como se ha descrito anteriormente, Z representa un grupo alquilideno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, -SO₂- o -CO-. Z es preferentemente -SO₂-.

Es decir, el fenol divalente (B) es preferentemente bis(4-hidroxifenil)sulfona (4,4'-dihidroxidifenilsulfona).

- 60 En lugar de un átomo de hidrógeno, uno o ambos de los grupos representados por R¹ y R² pueden estar unidos a la bis(4-hidroxifenil)sulfona (4,4'-dihidroxidifenilsulfona).

- 65 En la fórmula (B), R¹ y R² representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y el grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tienen la misma definición que el grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y el grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono representados por R³ y R⁴, y los

ejemplos de grupos preferibles como el grupo alquilo y el grupo alcoxi también son los mismos.

n^1 es el número de enlaces de R^1 . Además, n^2 es el número de enlaces de R^2 . n^1 y n^2 representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4. n^1 y n^2 se consideran iguales que n^3 y n^4 .

Es decir, en un caso donde n^1 y n^2 son números enteros distintos de 0, la posición de unión del correspondiente R^1 o R^2 no presenta limitaciones concretas. En un caso donde n^1 y n^2 son números enteros distintos de 0, siempre que un número de posición de cada átomo de carbono al que Z está unido sea la posición 1, el grupo representado por el correspondiente R^1 o R^2 puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono en la posición 2, la posición 3, la posición 4, la posición 5 y la posición 6. Sin embargo, el grupo está preferentemente unido a un átomo de carbono distinto del átomo de carbono en la posición 4, y preferentemente está unido a un átomo de carbono en la posición 3 o la posición 5. En el presente documento, los átomos de carbono a los que están unidos los grupos representados por R^1 y R^2 no incluyen los átomos de carbono a los que están unidos dos grupos hidroxilo.

En un caso donde n^1 o n^2 es un número entero de 2 a 4, una pluralidad de R^1 o R^2 pueden ser iguales o diferentes entre sí. Por ejemplo, en un caso donde n^1 es un número entero de 2 a 4, todas las piezas n^1 de R^1 pueden ser iguales o diferentes entre sí. Además, en un caso donde n^1 es 3 o 4, sólo algunos de las piezas n^1 de R^1 pueden ser iguales entre sí. Lo mismo es cierto para las piezas n^2 de R^2 .

n^1 y n^2 preferentemente representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3, más preferentemente cada uno representa independientemente un número entero de 0 a 2, y en especial preferentemente cada uno representa independientemente 0 o 1.

Algunos ejemplos de fenol divalente (B) preferible incluyen bis(4-hidroxifenil)sulfona y bis(4-hidroxifenil-3,5-dimetilfenil)sulfona.

[Micropartículas de poliéter aromático]

La viscosidad reducida del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático como un aspecto de la presente invención es preferentemente igual o inferior a 0,36 dl/g, y más preferentemente igual o inferior a 0,28 dl/g. Además, la viscosidad reducida del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático es preferentemente igual o superior a 0,18 dl/g, y más preferentemente igual o superior a 0,22 dl/g. En un aspecto, la viscosidad reducida del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización es preferentemente igual o superior a 0,18 dl/g e igual o inferior a 0,36 dl/g, y más preferentemente igual o superior a 0,22 dl/g e igual o inferior a 0,28 dl/g. Cuanto mayor sea la viscosidad reducida del poliéter aromático, tanto más fácil será mejorar la resistencia al calor o la rigidez de la dureza de las micropartículas de poliéter aromático. Sin embargo, en el caso en el que la viscosidad reducida del poliéter aromático sea superior a 0,36 dl/g, la temperatura de fusión o la viscosidad del metilo aumentan con facilidad y la fluidez se reduce con facilidad.

Es decir, en el caso en el que la viscosidad reducida del poliéter aromático sea igual o superior a 0,18 dl/g, la resistencia al calor o la rigidez de la dureza de las micropartículas de poliéter aromático mejoran con facilidad. Además, en el caso en el que la viscosidad reducida del poliéter aromático sea igual o superior a 0,36 dl/g, la temperatura de fusión o la viscosidad de fusión de las micropartículas de poliéter aromático no llegan a ser demasiado altas, y la fluidez del poliéter aromático apenas se reduce. Más adelante se describirá el método para ajustar la viscosidad reducida del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático.

En la presente memoria descriptiva, como la viscosidad reducida del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático, se adopta un valor medido mediante el siguiente método. En primer lugar, se disuelve aproximadamente 1 g de las micropartículas de poliéter aromático en N,N-dimetilformamida. El volumen de la solución obtenida se controla para que sea 1 dl y se mide la viscosidad (η) de la solución a 25 °C utilizando un tubo viscosímetro Ostwald. Además, se mide una viscosidad (η_0) de la N,N-dimetilformamida como disolvente a 25 °C utilizando un tubo viscosímetro Ostwald. A partir de la viscosidad (η) de la solución y de la viscosidad (η_0) del disolvente, se calcula una viscosidad específica ($(\eta - \eta_0)/\eta_0$). La viscosidad específica se divide por la concentración de la solución (aproximadamente 1 g/dl), y el valor obtenido se adopta como la viscosidad reducida (dl/g) del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático.

El peso molecular promedio en número (P_n) del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático es igual o superior a 5000, y preferentemente igual o superior a 8000. En el caso de que el P_n del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático sea igual o superior a 5000, y que dichas micropartículas de poliéter aromático se utilicen en un CFRP, se expresan características mecánicas suficientemente altas.

Además, el peso molecular medio en número (P_n) del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático es igual o inferior a 13 000, y preferentemente es igual o inferior a 12 000. En el caso de que el P_n del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático sea igual o inferior a 13 000, en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático, se acorta el tiempo

que tardan las micropartículas de poliéter aromático en disolverse en la resina termoendurecible líquida. Además, en el caso de que el Pn del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático sea igual o inferior a 13 000, la viscosidad de la solución, que se obtiene disolviendo las micropartículas de poliéter aromático en la resina termoendurecible líquida, tiende a reducirse más suficientemente.

5 El peso molecular promedio en número (Pn) del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático de la presente invención es igual o superior a 5000 e igual o inferior a 13 000, y preferentemente igual o superior a 8000 e igual o inferior a 11 000.

10 En la presente memoria descriptiva, como el Pn del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático, por ejemplo, se puede adoptar un valor que se obtiene midiendo dos veces el Pn del poliéter aromático realizando un análisis de cromatografía de permeación en gel ("gel permeation chromatography", GPC) en las siguientes condiciones, y calculando el promedio de los valores medidos. Para medir el Pn del poliéter aromático, basándose en una curva de calibración obtenida midiendo el peso molecular de un patrón de poliestireno, se determina
15 un peso molecular expresado en términos del patrón de poliestireno.

(Condición de medición)

20 Muestra: solución de N,N-dimetilformamida que contiene un poliéter aromático en una concentración de 0,002 g/ml
Cantidad de muestra inyectada: 100 µl
Columna: se conectan en serie dos piezas de "TSKgel GMHHR-H" (7,8 mmφ x 300 mm) fabricadas por Tosoh Corporation
Temperatura de la columna: 40 °C
Eluyente: N,N-dimetilformamida
25 Caudal de eluyente: 0,8 ml/min
Detector: refractómetro diferencial (RI) + fotómetro de dispersión de luz (MALS)
Reactivo patrón: poliestireno

30 En la presente memoria descriptiva, se puede medir la viscosidad de una solución, por ejemplo, usando un viscosímetro de tipo B ("TVL-20" de TOKI SANGYO CO., LTD.) y un rotor de husillo n.º 3 en condiciones de una velocidad de rotación de 10 rpm y una temperatura de medición de 70 °C.

35 Las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización contienen grupos hidroxilo fenólicos en un contenido igual o superior a 80 µmol/g. En la presente memoria descriptiva, "grupos hidroxilo fenólicos contenidos en las micropartículas de poliéter aromático" significa grupos hidroxilo directamente unidos al anillo aromático al que está unido Z en la fórmula (E) que representa la unidad repetitiva del poliéter aromático. Además, el contenido de los grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático está representado por los moles de los grupos hidroxilo fenólicos con respecto a 1 g de las micropartículas de poliéter aromático. El contenido de grupos hidroxilo fenólicos en el poliéter aromático como material que forma las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización
40 es igual o superior a 80 µmol/g y preferentemente igual o inferior a 400 µmol/g. Además, es preferible que el poliéter aromático tenga grupos hidroxilo fenólicos en sus terminales. Es decir, el poliéter aromático como material que forma las micropartículas de poliéter aromático de acuerdo con la presente realización tiene un peso molecular inferior al del poliéter aromático de la técnica relacionada, y contiene más grupos hidroxilo fenólicos en comparación con el poliéter aromático de la técnica relacionada. En el caso de que el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático sea igual o superior a 80 µmol/g, en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático, la viscosidad de una solución que se obtiene disolviendo las micropartículas de poliéter aromático en la resina termoestable líquida se puede mantener baja. En consecuencia, es fácil manipular la solución.

50 Las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización y una resina termoestable forman un producto de resina curada. El producto de resina curada tiene una estructura de separación de fases en la que una fase formada por el poliéter aromático y una fase formada por la resina termoendurecible están separadas entre sí. Una parte de la fase formada por el poliéter aromático y una parte de la fase formada por la resina termoendurecible pueden reaccionar entre sí por medio de un grupo reactivo. En el caso en el que el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización sea igual o superior a 80 µmol/g, las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización pueden formar un producto de resina curada que tiene una fase cocontinua con la resina termoestable a una temperatura más baja en comparación con el poliéter aromático de la técnica relacionada. Se describe la estructura de fase cocontinua (también denominada estructura de fase continua) como una estructura de separación de fases, por ejemplo, en "Polymer Alloy", pág. 325 (1993), Tokyo Kagaku Dojin.
60 En el producto de resina curada que tiene una fase cocontinua, la dureza de cada una de las fases aumenta. Además, en el producto de resina curada que tiene una fase cocontinua, el vínculo entre las fases se vuelve fuerte. Por lo tanto, el producto de resina curada que tiene una fase cocontinua tiene excelentes propiedades mecánicas. Por consiguiente, de acuerdo con las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización, es posible obtener de manera más eficiente un CFRP que presente excelentes propiedades mecánicas con menor energía en comparación con un caso en el que se usa un poliéter aromático de la técnica relacionada.
65

En cambio, en el caso de que el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático sea igual o inferior a 400 $\mu\text{mol/g}$, el producto de resina curada obtenido presenta excelentes propiedades mecánicas.

El contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático es preferentemente igual o superior a 150 $\mu\text{mol/g}$ e igual o inferior a 240 $\mu\text{mol/g}$.

La estructura de separación de fases del producto de resina curada se puede observar capturando imágenes del producto de resina curada usando un microscopio electrónico de transmisión de barrido (en lo sucesivo, denominado STEM, "scanning transmission electron microscope") o un microscopio electrónico de barrido (en lo sucesivo, denominado SEM, "scanning electron microscope").

En el caso de que el producto de resina curada tenga una estructura de separación de fases pequeña, se captura una imagen STEM. En primer lugar, utilizando un cuchillo de diamante en un microtomo, el producto de resina curado se corta en cortes finos que tienen un espesor de 80 nm y se recogen en una malla. Después de esto, se deposita carbono mediante vapor sobre los cortes obtenidos y, a continuación, utilizando un microscopio electrónico de barrido del tipo de emisión de campo (por ejemplo, "S-4800", fabricado por Hitachi High-Technologies Corporation), los cortes se observan con el detector STEM adjunto con un aumento de 5000X y una tensión de aceleración de 30 kV. En el caso de que la resina termoendurecible sea una resina epoxi, en la imagen STEM obtenida, la fase de poliéter aromático se observa como un contraste más oscuro que la fase de resina epoxi.

En el caso de que la estructura de separación de fases del producto de resina curada sea grande, se captura una imagen SEM. En primer lugar, utilizando un cuchillo de diamante en un microtomo, se prepara una sección transversal del producto de resina curada para la observación por SEM. Después de esto, el carbono se deposita mediante vapor sobre la sección transversal obtenida y, a continuación, se procede de la misma manera que la descrita anteriormente, y usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, se observa la sección transversal con un detector de electrones retrodispersados de tipo YAG con un aumento de 200X y una tensión de aceleración de 15 kV. En el caso de que la resina termoendurecible sea una resina epoxi, en la imagen SEM obtenida, la fase de poliéter aromático se observa con un contraste más brillante que la fase de resina epoxi.

Tal como se describirá a continuación, el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático se puede ajustar cambiando la proporción entre los monómeros usados en el momento de polimerizar el poliéter aromático. Es decir, el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático se puede ajustar cambiando la proporción entre el compuesto de dihalógeno (A) y el fenol divalente (B). Para aumentar el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático, es preferible que la cantidad del compuesto de dihalógeno (A) utilizada sea inferior a la cantidad de fenol divalente (B).

En la presente memoria descriptiva, el contenido (unidad: $\mu\text{mol/g}$) de los grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático significa la cantidad (unidad: μmol) de los grupos hidroxilo fenólicos por 1 g de micropartículas de poliéter aromático. El contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático se determina como se muestra a continuación.

En primer lugar, una cantidad predeterminada (unidad: g) de micropartículas de poliéter aromático se disuelve en dimetilformamida y, a continuación, se les añade ácido p-toluenosulfónico de manera que se neutralice el fenóxido de potasio en las micropartículas de poliéter aromático, formando así grupos hidroxilo fenólicos.

Después de esto, mediante el uso de un potenciómetro y una solución mixta de tolueno y metanol que contiene metóxido de potasio en un contenido de 0,05 mol/l con respecto a la cantidad total (l) de la solución (tolueno/metanol = 80/20 (v/v)), se neutraliza el ácido p-toluenosulfónico que no ha reaccionado en la solución obtenida. De este modo, se determina el número de moles del ácido p-toluenosulfónico utilizados para la reacción y, a partir del número de moles del ácido p-toluenosulfónico, se determina el número de moles de fenóxido de potasio en las micropartículas de poliéter aromático.

Además, se neutralizan los grupos hidroxilo fenólicos y, a partir del número de moles del metóxido de potasio usado para neutralizar los grupos hidroxilo fenólicos, se obtiene el número de moles de los grupos hidroxilo fenólicos. De la diferencia entre el número de moles de grupos hidroxilo fenólicos y el número de moles de fenóxido de potasio, se obtiene el número de moles de grupos hidroxilo fenólicos en una cantidad predeterminada (unidad: g) de micropartículas de poliéter aromático. Dividiendo el número obtenido de moles de grupos hidroxilo fenólicos por la cantidad predeterminada antes mencionada (unidad: g) de las micropartículas de poliéter aromático, se obtiene el contenido (unidad: $\mu\text{mol/g}$) de los grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático.

En las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización, una proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50,0 μm es igual o superior al 50 % en volumen, y preferentemente igual o superior al 50 % en volumen e igual o inferior al 95 % en volumen, con respecto al volumen total de las micropartículas de poliéter aromático. En el presente documento, el diámetro de partícula y el volumen de las partículas contenidas en las micropartículas de poliéter aromático son valores obtenidos a partir de una curva de distribución del tamaño de partícula de las partículas determinada por un analizador de la distribución del tamaño de partícula por dispersión por

difracción láser, y se miden mediante el método que se describirá más adelante. En consecuencia, el volumen de las partículas en la presente realización incluye huecos que pueden existir en el interior de las partículas. En el caso de que la proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50,0 μm sea igual o superior al 50 % en volumen, en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático, se acorta el tiempo de disolución que tardan las micropartículas de poliéter aromático en disolverse en la resina termoendurecible líquida. Además, en el caso de que la proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50,0 μm sea igual o inferior al 95 % en volumen, se mejora la solubilidad de las micropartículas de poliéter aromático en una resina epoxi. La proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50,0 μm contenidas en las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización es más preferentemente igual o superior al 70 % en volumen e igual o inferior al 90 % en volumen, con respecto al volumen total de las micropartículas de poliéter aromático.

Desde el punto de vista de acortar el tiempo de disolución de las micropartículas de poliéter aromático, el diámetro máximo de partícula de las partículas contenidas en las micropartículas de poliéter aromático es preferentemente de 2 mm. En la presente memoria descriptiva, como el diámetro máximo de partícula de las partículas, se puede adoptar un valor máximo en la curva de distribución del tamaño de partícula antes mencionada. El diámetro máximo de partícula de las partículas contenidas en las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización es más preferentemente 1,5 mm, e incluso más preferentemente 1 mm.

Además, desde el punto de vista de acortar el tiempo de disolución de las micropartículas de poliéter aromático, en las micropartículas de poliéter aromático, la proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 160 μm es preferentemente igual o superior al 95 % en volumen e igual o inferior al 100 % en volumen.

El diámetro de partícula de las micropartículas de poliéter aromático se puede ajustar mediante un método de pulverización física o un método de pulverización química. Algunos ejemplos del "método de pulverización física" incluyen un método de pulverizar el poliéter aromático agregado obtenido mediante la reacción de polimerización usando un pulverizador de impacto o similar que se describirá más adelante. Algunos ejemplos del "método de pulverización química" incluyen un método para disolver partículas más gruesas que las micropartículas de poliéter aromático previstas en un disolvente y, a continuación, añadir la solución obtenida a un disolvente que es diferente del disolvente mencionado anteriormente y que tiene baja solubilidad, de modo que las micropartículas de poliéter aromático precipitan. En cualquier caso, si fuera necesario, se puede realizar además una etapa de clasificación en una etapa posterior de la etapa de pulverización de partículas gruesas.

En la presente memoria descriptiva, el diámetro de partícula y el volumen de las partículas contenidas en las micropartículas de poliéter aromático se obtienen midiendo una curva de distribución del tamaño de partícula mediante un método seco usando un analizador de la distribución del tamaño de partícula por dispersión por difracción láser ("MASTERSIZER 2000", fabricado por Malvern Panalytical Ltd) en las siguientes condiciones. Por lo tanto, la proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50,0 μm se puede determinar a partir de la curva de distribución del tamaño de partícula.

El ángulo de reposo de las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización es preferentemente igual o superior a 30° e inferior a 90°.

El ángulo de reposo de las micropartículas de poliéter aromático se puede ajustar en función de la relación correspondiente con una mediana del tamaño de partícula de las micropartículas de poliéter aromático en la curva de distribución del tamaño de partícula medida mediante el método antes mencionado. Cuanto menor sea la mediana del tamaño de partícula de las micropartículas de poliéter aromático en la distribución del tamaño de partícula, mayor será el ángulo de reposo de las micropartículas de poliéter aromático.

En la presente memoria descriptiva, el "ángulo de reposo de las partículas" es un índice que muestra el nivel de esfericidad de las partículas. Se puede decir que cuanto menor es el ángulo de reposo de las partículas, más cerca están las partículas de ser una esfera. En el caso de que el ángulo de reposo de las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización sea igual o superior a 30°, las micropartículas de poliéter aromático están suficientemente cerca de ser esferas. En consecuencia, en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático, es fácil dispersar las micropartículas de poliéter aromático en la resina termoendurecible líquida.

En la presente memoria descriptiva, se adopta como ángulo de reposo un ángulo obtenido utilizando un analizador de polvos (fabricado por HOSOKAWA MICRON CORPORATION, nombre comercial "POWDER TESTER PT-X"). Específicamente, en primer lugar, se carga un embudo de muestras en un soporte del analizador de polvos, sobre él se superpone un tamiz convencional que tiene un tamaño de abertura de 710 μm y el embudo de muestras y el tamiz convencional se fijan al soporte. A continuación, el analizador de potencia se hace vibrar de manera que las micropartículas de poliéter aromático introducidas en el analizador desde la parte superior del tamiz convencional caigan sobre una mesa redonda que tiene un diámetro de 8 cm a través del embudo de muestras. Después de que las micropartículas de poliéter aromático formen una montaña de esta manera, se toma una imagen de la muestra (montaña de micropartículas de poliéter aromático) usando una cámara CCD en la dirección frontal y, a partir de la

imagen de proyección frontal obtenida, se extrae el contorno de la muestra. A partir del contorno extraído del espécimen, se determina el ángulo entre la cresta de la montaña y el horizonte y se adopta como ángulo de reposo.

En algunos casos, las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización contienen un disolvente orgánico utilizado como disolvente de polimerización en el momento de polimerizar el poliéter aromático. Las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización pueden contener el disolvente orgánico en una cantidad igual o superior a 10 ppm e igual o inferior a 5000 ppm con respecto a la masa total de las micropartículas de poliéter aromático.

Algunos ejemplos de disolvente orgánico incluyen disolventes orgánicos polares usados en la reacción de polimerización del poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático. Algunos ejemplos de disolventes polares orgánicos incluyen dimetilsulfóxido, 1-metil-2-pirrolidona, sulfolano (también denominado 1,1-dioxotiolano), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, dimetilsulfona, dietilsulfona, diisopropilsulfona, difenilsulfona y similares.

En la presente memoria descriptiva, la cantidad de disolvente orgánico en las micropartículas de poliéter aromático se mide extrayendo el disolvente orgánico en las micropartículas de poliéter aromático usando un disolvente mixto de acetona/metanol y analizando la cantidad de disolvente orgánico contenido en el extracto obtenido mediante cromatografía de gases. La proporción entre la acetona y el metanol en el disolvente mixto es 60:40 en términos de proporción en volumen.

En algunos casos, las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización contienen las materias primas utilizadas en la reacción de polimerización del poliéter aromático o cenizas producidas por la reacción de polimerización. El contenido de cenizas en las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización puede ser igual o superior al 0,01 % en masa e igual o inferior al 0,5 % en masa, con respecto a la masa total de las micropartículas de poliéter aromático.

En la presente memoria descriptiva, como el contenido de cenizas en las micropartículas de poliéter aromático, se puede adoptar un valor medido mediante el siguiente método. En primer lugar, se pesan 5 g de micropartículas de poliéter aromático y se ponen en un crisol de platino, se calientan y se disuelven sobre un calentador eléctrico. Después de esto, las micropartículas de poliéter aromático calentadas y disueltas se queman usando un quemador de gas hasta que las partículas se carbonizan, y luego el crisol se introduce en un horno eléctrico controlado a 800 ± 10 °C y se calienta hasta que desaparecen las porciones negras (porciones carbonizadas) del carburo obtenido, obteniendo así cenizas. A continuación, se saca el crisol del horno eléctrico y los sólidos obtenidos se dejan enfriar hasta la temperatura ambiente en un desecador. Como contenido de cenizas en las micropartículas de poliéter aromático se adopta un valor calculado a partir de la variación del peso total de las micropartículas de poliéter aromático y del crisol antes y después de la combustión.

Las micropartículas de poliéter aromático como un aspecto de la presente invención presentan una excelente resistencia al calor. Como uno de los índices que muestran la resistencia al calor de las micropartículas de poliéter aromático, se puede ilustrar una temperatura de pérdida de peso del 5 %. Para determinar la temperatura de pérdida de peso del 5 % de las micropartículas de poliéter aromático, como muestra, se queman 10 mg de micropartículas de poliéter aromático calentándolas hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En ese momento, a partir de la curva TGA obtenida, una temperatura en un punto en el que el peso de la muestra se reduce en un 5 % con respecto al peso a 200 °C se puede adoptar como temperatura de pérdida de peso del 5 %. La temperatura de pérdida de peso del 5 % de las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización es preferentemente igual o superior a 498 °C, y más preferentemente igual o superior a 499 °C. Generalmente, se puede decir que cuanto mayor sea la temperatura de pérdida de peso del 5 % de las micropartículas de poliéter aromático, mejor será la resistencia al calor de las micropartículas de poliéter aromático. Además, la temperatura de pérdida de peso del 5 % de las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización es preferentemente igual o inferior a 530 °C, y más preferentemente igual o inferior a 525 °C.

En un aspecto, la temperatura de pérdida de peso del 5 % de las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización es preferentemente igual o superior a 498 °C e igual o inferior a 530 °C, y más preferentemente igual o superior a 499 °C e igual o inferior a 525 °C.

[Método para producir un poliéter aromático]

Es preferible que la polimerización (policondensación) del compuesto de dihalógeno (A) y el fenol divalente (B) se realice usando una sal de metal alcalino de ácido carbónico como base. Además, es preferible que la polimerización se realice en un disolvente orgánico que sea un disolvente de polimerización. Además, es más preferible que la polimerización (policondensación) del compuesto de dihalógeno (A) y el fenol divalente (B) se realice en un disolvente orgánico usando una sal de metal alcalino de ácido carbónico como base.

La sal de metal alcalino de ácido carbónico puede ser un carbonato alcalino (carbonato de un metal alcalino) que es una sal normal, un bicarbonato alcalino (hidrogenocarbonato alcalino o hidrogenocarbonato de un metal alcalino) que

es una sal ácida, o una mezcla de estos (carbonato alcalino y bicarbonato alcalino).

Algunos ejemplos preferibles del carbonato alcalino incluyen carbonato de sodio, carbonato de potasio y similares.

- 5 Algunos ejemplos preferibles de bicarbonato alcalino incluyen bicarbonato de sodio (hidrogenocarbonato de sodio), bicarbonato de potasio (hidrogenocarbonato de potasio) y similares.

El disolvente orgánico antes mencionado es preferentemente un disolvente orgánico polar.

- 10 Algunos ejemplos del disolvente polar orgánico incluyen dimetilsulfóxido, 1-metil-2-pirrolidona, sulfolano (también denominado 1,1-dioxotiolano), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, dimetilsulfona, dietilsulfona, diisopropilsulfona, difenilsulfona y similares.

- 15 El contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático se ve muy afectado por la proporción entre los monómeros utilizados. Es decir, el contenido de los grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático se ve muy afectado por la relación entre el compuesto de dihalógeno (A) y el fenol divalente (B). Para aumentar el contenido de grupos hidroxilo fenólicos, es preferible que la cantidad del fenol divalente (B) usada con respecto a la cantidad del compuesto de dihalógeno (A) usada sea pequeña. La cantidad del compuesto de dihalógeno (A) usada es preferentemente igual o superior al 90 % en moles e igual o inferior al 99 % en moles, y más preferentemente igual o superior al 93 % en moles e igual o inferior al 98 % en moles, con respecto a la cantidad de fenol divalente (B) usad (unidad: moles). La reacción prevista (polimerización) es la policondensación de hidrógeno por deshalogenación entre el compuesto de dihalógeno (A) y el fenol divalente (B). Siempre que no se produzca una reacción secundaria, cuanto más cercana sea la proporción molar entre el compuesto de dihalógeno (A) y el fenol divalente (B) a 1:1, mayor tenderá a ser el grado de polimerización de las micropartículas de poliéter aromático obtenidas. Es decir, cuanto más cercana sea la cantidad del compuesto de dihalógeno (A) usada con respecto a la cantidad del fenol divalente (B) usada al 100 % en moles, mayor será el grado de polimerización de las micropartículas de poliéter aromático obtenidas. En el caso en el que el grado de polimerización de las micropartículas de poliéter aromático sea alto, la viscosidad reducida de las micropartículas de poliéter aromático tiende a aumentar, y el Pn de las mismas tiende a aumentar. Sin embargo, en realidad, debido al álcali hidrogenado o similar producido como subproducto, a veces se produce una reacción secundaria, tal como una reacción de sustitución de un átomo de halógeno con un grupo hidroxilo o una despolimerización. Debido a estas reacciones secundarias, se reduce el grado de polimerización de las micropartículas de poliéter aromático obtenidas. Por lo tanto, teniendo en cuenta el alcance de estas reacciones secundarias, es necesario ajustar la cantidad del compuesto de dihalógeno (A) usada para obtener micropartículas de poliéter aromático que tengan una viscosidad reducida y un Pn predeterminados.

- 35 La proporción molar del número de moles de la cantidad de sal de carbonato de metal alcalino usada expresada en términos del metal alcalino (en adelante, descrito como c) al número de moles del grupo hidroxilo del fenol divalente (B) (en lo sucesivo, descrito como b') es preferentemente $-0,008 < [c/b' - a/b'] < 0,008$, y más preferentemente $-0,005 < [c/b' - a/b'] < 0,005$, donde a representa el número de moles del compuesto de dihalógeno (A). Siempre que no se produzca una reacción secundaria, cuanto mayor sea la cantidad de sal de carbonato de metal alcalino usada, más rápido se produce la policondensación prevista. Como resultado, el grado de polimerización de las micropartículas de poliéter aromático obtenidas tiende a ser elevado, la viscosidad reducida de las micropartículas de poliéter aromático tiende a aumentar, y el Pn de las mismas tiende a aumentar. Sin embargo, en realidad, cuanto mayor sea la cantidad de sal de carbonato de metal alcalino usada, más fácil será que se produzca la misma reacción secundaria descrita anteriormente. Debido a la reacción secundaria, se reduce el grado de polimerización de las micropartículas de poliéter aromático obtenidas y aumenta la cantidad de fenóxido de potasio terminal. Por lo tanto, teniendo en cuenta el alcance de la reacción secundaria, es necesario ajustar la cantidad de la sal de carbonato de metal alcalino usada para obtener micropartículas de poliéter aromático que tengan una viscosidad reducida y un Pn predeterminados.

- 50 En el método para producir el poliéter aromático como material que forma las micropartículas de poliéter aromático, como una primera etapa, el compuesto de dihalógeno (A) y el fenol divalente (B) se disuelven en un disolvente orgánico polar. Como una segunda etapa, se añade una sal de carbonato de metal alcalino a una solución obtenida en la primera etapa, de manera que el compuesto de dihalógeno (A) y el fenol divalente (B) se policondensen. Como una tercera etapa, una sal de carbonato de metal alcalino sin reaccionar, un haluro alcalino producido como subproducto y el disolvente orgánico polar se eliminan de una mezcla de reacción obtenida mediante la segunda etapa, obteniendo así el poliéter aromático.

- 60 La temperatura de disolución en la primera etapa es preferentemente de 40 °C a 180 °C. Además, la temperatura de policondensación en la segunda etapa es preferentemente de 180 °C a 400 °C. Siempre que no se produzca una reacción secundaria, cuanto mayor sea la temperatura de policondensación, más rápido se produce la policondensación prevista. Como resultado, el grado de polimerización del poliéter aromático obtenido tiende a ser elevado, la viscosidad reducida del poliéter aromático tiende a aumentar y su Pn tiende a aumentar.

- 65 Sin embargo, en realidad, cuanto mayor sea la temperatura de policondensación, más fácil será que se produzca la misma reacción secundaria descrita anteriormente. Debido a la reacción secundaria, se reduce el grado de polimerización del poliéter aromático obtenido y aumenta la cantidad de fenóxido de potasio terminal. Por lo tanto,

teniendo en cuenta el alcance de la reacción secundaria, es necesario ajustar la temperatura de policondensación para obtener un poliéter aromático que tenga una viscosidad reducida y un Pn predeterminados.

En la policondensación en la segunda etapa, por lo general, es preferible calentar gradualmente la solución mientras se elimina el agua producida como subproducto hasta que la temperatura alcance una temperatura de reflujo del disolvente orgánico polar, y luego mantener la misma temperatura. El tiempo desde que la temperatura ha alcanzado la temperatura de reflujo hasta que finaliza la operación de mantener la temperatura es preferentemente de 1 a 50 horas, y más preferentemente de 2 a 30 horas. Siempre que no se produzca una reacción secundaria, cuanto mayor sea el tiempo de policondensación, más avanza la policondensación prevista. Como resultado, el grado de polimerización del poliéter aromático obtenido tiende a ser elevado, la viscosidad reducida del poliéter aromático tiende a aumentar y su Pn tiende a aumentar. Sin embargo, en realidad, cuanto mayor sea el tiempo de policondensación, más avanza la misma reacción secundaria descrita anteriormente. Debido a la reacción secundaria, se reduce el grado de polimerización del poliéter aromático obtenido y aumenta la cantidad de fenóxido de potasio terminal. Por lo tanto, teniendo en cuenta el alcance de la reacción secundaria, es necesario ajustar el tiempo de policondensación para obtener un poliéter aromático que tenga una viscosidad reducida y un Pn predeterminados.

El contenido de los grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización se puede ajustar cambiando una o más condiciones seleccionadas del grupo que consiste en la proporción de mezcla entre monómeros, la cantidad de sal de carbonato de metal alcalino usada, la temperatura de disolución, la temperatura de policondensación y el tiempo de policondensación descritos anteriormente.

En la tercera etapa, en primer lugar, a partir de la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa, una sal de carbonato de metal alcalino sin reaccionar y un haluro alcalino producido como subproducto se eliminan mediante filtración, extracción, centrifugación o similares. De este modo, se obtiene una solución en la que se disuelve el poliéter aromático en un disolvente orgánico polar. A continuación, al eliminar el disolvente orgánico polar de la solución, se obtiene el poliéter aromático. El disolvente polar orgánico se puede eliminar directamente de la solución antes mencionada mediante destilación. Además, el disolvente polar orgánico se puede eliminar mezclando la solución con un disolvente débil del poliéter aromático de manera que el poliéter aromático precipite, y separando el disolvente mediante filtración, centrifugación o similares. En cualquier caso, el disolvente orgánico polar se elimina de manera que la cantidad del disolvente orgánico polar (disolvente orgánico) en las micropartículas de poliéter aromático finalmente obtenidas sea igual o inferior a 5000 ppm con respecto a la masa total de las micropartículas de poliéter aromático.

Algunos ejemplos del disolvente débil del poliéter aromático incluyen metanol, etanol, 2-propanol, hexano, heptano y agua. Entre estos, como el disolvente débil del poliéter aromático, es preferible el metanol porque facilita la eliminación de los disolventes.

En el caso en el que se utiliza como disolvente de polimerización un disolvente polar orgánico que tiene un punto de fusión relativamente alto, puede obtenerse el poliéter aromático mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar, la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa se solidifica por enfriamiento y luego se pulveriza. A continuación, a partir del polvo obtenido, se eliminan una sal de carbonato de metal alcalino sin reaccionar y un haluro alcalino producido como subproducto usando agua. Además, mediante el uso de un disolvente (disolvente de extracción) en el que no se disuelve el poliéter aromático, pero sí el disolvente orgánico polar (mezclado homogéneamente con el disolvente), se elimina el disolvente orgánico polar. De este modo, se puede obtener un poliéter aromático.

Teniendo en cuenta la eficiencia de extracción del disolvente polar orgánico y la manejabilidad en el momento de la extracción, el tamaño promedio de partícula en volumen del polvo antes mencionado es preferentemente igual o superior a 200 μm e igual o inferior a 2000 μm , más preferentemente igual o superior a 250 μm e igual o inferior a 1500 μm e incluso más preferentemente igual o superior a 300 μm e igual o inferior a 1000 μm . En un caso en el que el tamaño promedio de partícula en volumen del polvo sea igual o superior al límite inferior descrito anteriormente (es decir, 200 μm), la consolidación del polvo en el momento de la extracción y la obstrucción en el momento de la filtración o el secado del polvo después de la extracción se inhiben en gran medida. Además, en el caso en el que el tamaño medio de partícula en volumen del polvo es igual o inferior al límite superior descrito anteriormente (es decir, 2000 μm), la eficiencia de extracción aumenta.

En la presente memoria descriptiva, el tamaño promedio de partícula en volumen del polvo se puede obtener mediante un método de tamizado en seco.

En el caso en el que se utiliza como disolvente de polimerización un disolvente polar orgánico que tiene un punto de fusión relativamente alto, por ejemplo, en el caso en el que se utiliza difenilsulfona como disolvente de polimerización, algunos ejemplos del disolvente de extracción antes mencionado incluyen un disolvente mixto de acetona y metanol y similares. En el presente documento, por lo general, la proporción de mezcla entre la acetona y el metanol se determina desde el punto de vista de la eficacia de extracción del disolvente polar orgánico y las propiedades de fijación del polvo de poliéter aromático.

En otro método típico para producir un poliéter aromático diferente del método de producción descrito anteriormente,

como una primera etapa, el fenol divalente (B) y una sal de carbonato de metal alcalino se hacen reaccionar en un disolvente polar orgánico y se elimina el agua producida como subproducto. Como una segunda etapa, el compuesto de dihalógeno (A) se añade a una mezcla de reacción obtenida en la primera etapa de manera que se produzca la policondensación. Como una tercera etapa, de la misma manera que en el caso del método descrito anteriormente, a partir de una mezcla de reacción obtenida mediante la segunda etapa, una sal de carbonato de metal alcalino sin reaccionar, un haluro alcalino producido como subproducto y el disolvente orgánico polar se eliminan, obteniendo así el poliéter aromático.

En la primera etapa de otro método descrito anteriormente, para eliminar el agua producida como subproducto, puede llevarse a cabo una deshidratación azeotrópica añadiendo un disolvente orgánico que cause azeotropía junto con el agua. Algunos ejemplos de disolventes orgánicos que causan azeotropía junto con el agua incluyen benceno, clorobenceno, tolueno, metil isobutil cetona, hexano, ciclohexano y similares. La temperatura de deshidratación azeotrópica es preferentemente de 70 °C a 200 °C.

Además, en otro método descrito anteriormente, la temperatura de reacción de la policondensación en la segunda etapa es preferentemente de 180 °C a 400 °C. De manera similar al caso del método descrito anteriormente, teniendo en cuenta el alcance de la reacción secundaria, es necesario ajustar la temperatura de policondensación o el tiempo de policondensación para obtener un poliéter aromático que tenga una viscosidad reducida y un Pn predeterminados.

Las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización se pueden obtener pulverizando el poliéter aromático agregado obtenido mediante el método de producción mencionado anteriormente usando un pulverizador de impacto, tal como un molino de bolas. El método de pulverizar físicamente el poliéter aromático utilizando el pulverizador de impacto se denomina "método de pulverización física". Las micropartículas de poliéter aromático obtenidas después de la pulverización se pueden recolectar tal como están sin procesarlas aún más, o se pueden someter a una etapa de clasificación para reducir las partículas gruesas usando un clasificador, tal como un ciclón o un tamiz.

Además, las micropartículas de poliéter aromático también pueden obtenerse mediante un método de pulverización química. Específicamente, al añadir una solución obtenida disolviendo el poliéter aromático en un disolvente a un disolvente débil del poliéter aromático, de manera que precipiten las micropartículas de poliéter aromático, se pueden obtener las micropartículas de poliéter aromático previstas. Además, después de la etapa de pulverización por el método de pulverización química, se puede realizar la etapa de clasificación antes mencionada. En cualquiera de los métodos, la etapa de pulverización se realiza de manera que la proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50,0 µm en el poliéter aromático finalmente obtenido sea igual o superior al 50 % en volumen.

De acuerdo con las micropartículas de poliéter aromático como un aspecto de la presente invención, en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático, se puede acortar el tiempo de disolución que tardan las micropartículas de poliéter aromático en disolverse en la resina termoendurecible líquida. Además, la viscosidad del componente de resina líquida obtenido disolviendo las micropartículas de poliéter aromático en la resina termoestable se puede mantener baja. Además, la temperatura a la que la resina termoestable y el poliéter aromático forman un producto de resina curada que tiene una fase cocontinua se puede mantener baja. Por estas razones, las micropartículas de poliéter aromático como un aspecto de la presente invención presentan una productividad excelente en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático.

<Método para producir un producto de resina curada>

A continuación, como un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático, se describirá, por ejemplo, un producto de resina curada que contiene una resina epoxi y un poliéter aromático, y se describirá un método para producir un producto de resina curada. El método para producir un producto de resina curada de acuerdo con la presente realización incluye una etapa de disolver las micropartículas de poliéter aromático descritas anteriormente en una resina epoxi para obtener una solución (componente de resina líquida) y una etapa de curar la solución obtenida para obtener un producto de resina curada.

Como la resina epoxi, se pueden usar sin limitaciones concretas diversas resinas epoxi que tienen un grupo epoxi y que pueden provocar una polimerización con apertura de anillo.

Algunos ejemplos de la resina epoxi utilizada en la presente realización incluyen un compuesto epoxi de tipo éter glicídico obtenido mediante una reacción entre epiclorhidrina y fenol polihidroxílico, tal como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, hexahidrobisfenol A, tetrametilbisfenol A, resorcinol, cresol novolac, tetrabromobisfenol A, trihidroxibifenilo, bisresorcinol, bisfenol hexafluoroacetona, tetrametilbisfenol F, bixilenol o dihidroxinaftaleno; un compuesto epoxi de tipo éter glicídico alicíclico obtenido hidrogenando el compuesto epoxi de tipo éter glicídico; un compuesto epoxi de tipo éter poliglicídico obtenido mediante una reacción entre epiclorhidrina y un alcohol polihidroxílico alifático, tal como glicerina, neopentilglicol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, polietilenglicol o polipropilenglicol; un compuesto epoxi de tipo éster glicídico obtenido mediante una reacción entre epiclorhidrina y un ácido hidroxicarboxílico, tal como ácido p-oxibenzoico o ácido β-oxinaftoico; un compuesto epoxi de tipo éster poliglicídico

derivado de un ácido policarboxílico, tal como ácido ftálico, ftalato de metilo, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido endometilenotetrahidroftálico, ácido endometileno-hexahidroftálico, ácido trimelítico o un ácido graso polimerizado; es preferible un compuesto epoxi de tipo glicidil aminoglicidil éter derivado de aminofenol, aminoalquilfenol o similares; un compuesto epoxi de tipo glicidil aminoglicidil éster derivado de ácido aminobenzoico; una resina epoxi flexible que tiene un esqueleto de poliéter, poliuretano, policarbonato, poliéster, poliacrilo o silicona; y similares.

Entre estos, como la resina epoxi utilizada en la presente realización, es preferible un compuesto epoxi de tipo glicidil aminoglicidil éter derivado de aminofenol, aminoalquilfenol o similares.

Además, como la resina epoxi, se pueden utilizar productos comerciales. Algunos ejemplos de productos comerciales incluyen ELM-100, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

"Disolver micropartículas de poliéter aromático en una resina epoxi" significa añadir micropartículas de poliéter aromático a una resina epoxi y disolver las micropartículas de poliéter aromático. En el presente documento, "disolver" significa que el poliéter aromático que constituye las micropartículas de poliéter aromático se mezcla con la resina epoxi, y las micropartículas de poliéter aromático y la resina epoxi no se diferencian visualmente.

La cantidad de micropartículas de poliéter aromático utilizadas es preferentemente igual o superior a 1 parte en masa e igual o inferior a 40 partes en masa, y más preferentemente igual o superior a 5 partes en masa e igual o inferior a 30 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxi.

La temperatura de disolución de las micropartículas de poliéter aromático no presenta limitaciones concretas, pero preferentemente es de 70 °C a 170 °C, por ejemplo, y más preferentemente de 100 °C a 140 °C. El tiempo de disolución de las micropartículas de poliéter aromático no presenta limitaciones concretas, pero es preferentemente de 10 a 50 minutos y, más preferentemente, de 20 a 40 minutos. En la etapa de obtener la solución, por ejemplo, como agitador se puede utilizar un agitador vertical o similar.

Si fuera necesario, la resina epoxi puede contener diversos aditivos, tales como un disolvente, un agente de curado, un acelerador del curado y un agente de liberación.

Algunos ejemplos del disolvente que puede estar contenido en la resina epoxi incluyen dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida y similares.

Algunos ejemplos del agente de curado que puede estar contenido en la resina epoxi incluyen una sal metálica orgánica, un agente de curado a base de poliamina, un agente de curado a base de anhídrido de ácido, un agente de curado compuesto a base de amina terciaria, un agente de curado compuesto a base de imidazol, un compuesto de fenol y similares.

Algunos ejemplos de la sal metálica orgánica incluyen naftenato de cinc, naftenato de cobalto, octoato de estaño, bisacetilacetato de cobalto(II), trisacetilacetato de cobalto(III), y similares.

Algunos ejemplos del agente de curado a base de poliamina incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dietilaminopropilamina, poliamidopoliamina, mensendiamina, isofoconadiazina, N-aminoetilpiperazina, un aducto de 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]-undecano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)metano, bis(4-aminociclohexil)metano, m-xilendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodifenilsulfona, m-fenilendiamina, diciandiamida, hidrazina del ácido adípico y similares.

Algunos ejemplos del agente de curado a base de anhídrido de ácido incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido náutico de metilo, anhídrido dodecilsuccínico, anhídrido cloréndico, anhídrido piromelítico, anhídrido benzofenonatetracarboxílico, etilenglicol bis(anhidrotrimato), anhídrido metilciclohexenotetracarboxílico, anhídrido trimelítico, anhídrido poliazelaico y similares.

Algunos ejemplos del agente de curado compuesto a base de amina terciaria incluyen bencildimetilamina, 2-(dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tri(diaminometil)fenol, tri-2-etilhexanoato de 2,4,6-tri(diaminometil)fenol, trietilamina, tributilamina, diazabicyclo[2.2.2]octano y similares.

Algunos ejemplos del agente de curado compuesto a base de imidazol incluyen 2-metilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2,4-dietilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroxi-imidazol, 2-fenil-4,5-dihidroxi-imidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol y similares.

Algunos ejemplos del compuesto de fenol incluyen fenol, fenol novolac, bisfenol A, nonilfenol y similares.

Algunos ejemplos de agentes de curado distintos de los compuestos anteriores que pueden estar contenidos en la resina epoxi incluyen un ácido carboxílico, tal como ácido acético, ácido benzoico o ácido salicílico, un ácido orgánico,

tal como ácido p-toluenosulfónico, 3,3'-diisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3-di-t-butil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dietil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-di-t-butil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-diisopropil-5,5'-dietil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-di-t-butil-5,5'-dietil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetrahidroisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-di-t-butil-5,5'-diisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetra-t-butil-4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona, m-fenilendiamina, m-xililendiamina, dietiltoluendiamina y similares.

Como el agente de curado antes mencionado, se puede usar un tipo de cada uno de estos compuestos, incluidos sus derivados, por separado, o se pueden usar dos o más tipos de estos compuestos en combinación.

Algunos ejemplos del acelerador del curado que puede estar contenido en la resina epoxi incluyen un acelerador a base de imidazol.

Algunos ejemplos del agente de liberación que puede estar contenido en la resina epoxi incluyen ácido montánico y una sal del mismo, un éster del ácido montanoico, un semiéster con un alcohol polihidroxílico, alcohol estearílico, estearamida, cera de polietileno, tal como estearamida, y similares.

En un aspecto, la resina epoxi contiene 4-4'-dimetilenanilina.

La temperatura de curado a la que se calienta y cura la solución antes mencionada no presenta limitaciones concretas, siempre que la resina epoxi y el poliéter aromático puedan formar un compuesto a esa temperatura. La temperatura de curado es preferentemente una temperatura a la que se puede formar una fase cocontinua. Después de preparar un producto de resina curada de prueba utilizando una resina epoxi y micropartículas de poliéter aromático, la temperatura a la que se puede formar una fase cocontinua se puede determinar basándose en la relación correspondiente entre la estructura de separación de fases del producto de resina curado obtenido y la temperatura de curado de la solución antes mencionada. Por ejemplo, en el caso en el que la estructura de separación de fases del producto de resina curada obtenido sea una fase de mar-isla, para cambiar la estructura de separación de fases a una fase cocontinua, la temperatura de curado de la solución puede aumentar.

En el método para producir un producto de resina curada de acuerdo con un aspecto de la presente invención, como materia prima se utilizan las micropartículas de poliéter aromático antes mencionadas. Por lo tanto, se puede acortar el tiempo de disolución que tardan las micropartículas de poliéter aromático en disolverse en la resina epoxi. El tiempo de disolución necesario para que las micropartículas de poliéter aromático de la presente realización se disuelvan en la resina epoxi mediante el siguiente método es igual o superior a 10 minutos e igual o inferior a 60 minutos, preferentemente igual o superior a 30 minutos e igual o inferior a 50 minutos, y más preferentemente igual o superior a 20 minutos e igual o inferior a 40 minutos.

[Método]

Las micropartículas de poliéter aromático (15 g) y 100 g de resina epoxi se pesan y se introducen en un matraz separable de 500 ml y se agitan mientras se calientan a 120 °C con una manta calefactora.

En el método para producir un producto de resina curada de acuerdo con un aspecto de la presente invención, y como materia prima se utilizan micropartículas de poliéter aromático. Por lo tanto, la viscosidad de la solución obtenida disolviendo las micropartículas de poliéter aromático en la resina epoxi se puede mantener baja.

Además, la temperatura a la que la resina epoxi y el poliéter aromático forman un producto de resina curada que tiene una fase cocontinua se puede mantener baja. Por estas razones, el método para producir un producto de resina curada de un aspecto de la presente invención tiene una productividad excelente.

En un aspecto, la estructura de separación de fases del producto de resina curada obtenido mediante el método de producción de la presente realización es una fase cocontinua. La estructura de separación de fases del producto de resina curada se observa mediante el método descrito anteriormente usando STEM o SEM.

<Método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono>

A continuación, se describirá un método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono ilustrando un material compuesto reforzado con fibras de carbono que contiene una resina epoxi, un poliéter aromático y fibras de carbono como ejemplo de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y un poliéter aromático. El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono (CFRP) de acuerdo con la presente realización incluye una etapa de disolver las micropartículas de poliéter aromático antes mencionadas en una resina epoxi para obtener una solución, una etapa de impregnar las fibras de carbono con la solución, y una etapa de curar la solución, con lo que se impregnan las fibras de carbono para obtener un material compuesto reforzado con fibras de carbono.

Específicamente, en el método, se recubre o impregna un sustrato de fibras de carbono con la solución antes mencionada y, a continuación, el sustrato de fibras de carbono recubierto o impregnado se calienta a una temperatura de 120 °C a 140 °C de modo que la solución en el sustrato de fibras de carbono se semicure, produciendo así un CFRP. Si fuera necesario, el sustrato de fibras de carbono puede recubrirse o impregnarse con la solución después de que la solución se diluya con un disolvente, tal como dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona o dimetilacetamida.

Al curar el CFRP, por ejemplo, mediante calentamiento en un horno a una temperatura de 170 °C a 200 °C, es posible producir con facilidad un CFRP que tenga cualquier forma y forma.

En el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono de acuerdo con un aspecto de la presente invención, como materia prima se utilizan las micropartículas de poliéter aromático antes mencionadas. Por lo tanto, se puede acortar el tiempo de disolución que tardan las micropartículas de poliéter aromático en disolverse en la resina epoxi. Además, la viscosidad de la solución obtenida disolviendo las micropartículas de poliéter aromático en la resina epoxi se puede mantener baja. Además, la temperatura a la que la resina epoxi y el poliéter aromático forman un producto de resina curada que tiene una fase cocontinua se puede mantener baja. Por estas razones, el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono como un aspecto de la presente invención tiene una productividad excelente.

En un aspecto, las micropartículas de poliéter aromático como aspecto de la presente invención contienen una pluralidad de partículas que contienen un poliéter aromático; en el que el contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50 µm es igual o superior al 50 % en volumen e igual o inferior al 95 % en volumen, preferentemente igual o superior al 65 % en volumen e igual o inferior al 90 % en volumen, e incluso más preferentemente igual o superior al 70 % en volumen e igual o inferior al 85 % en volumen, con respecto al volumen total de las micropartículas de poliéter aromático; las micropartículas de poliéter aromático contienen grupos hidroxilo fenólicos en un contenido igual o superior a 80 µmol/g e igual o inferior a 400 µmol/g, preferentemente en un contenido igual o superior a 100 µmol/g e igual o inferior a 380 µmol/g, más preferentemente en un contenido igual o superior a 120 µmol/g e igual o inferior a 360 µmol/g, e incluso más preferentemente en un contenido igual o superior a 140 µmol/g e igual o inferior a 340 µmol/g.

En otro aspecto, las micropartículas de poliéter aromático como aspecto de la presente invención contienen una pluralidad de partículas que contienen un poliéter aromático; en el que el contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50 µm es preferentemente igual o superior al 50 % en volumen e igual o inferior al 95 % en volumen o puede ser del 73 % en volumen, con respecto al volumen total de las micropartículas de poliéter aromático; y las micropartículas de poliéter aromático pueden contener grupos hidroxilo fenólicos en un contenido igual o superior a 80 µmol/g e igual o inferior a 400 µmol/g o en un contenido de 160 µmol/g.

Ejemplos

A continuación, se describirá un aspecto de la presente invención basándose en ejemplos.

En los presentes ejemplos, las propiedades físicas de las micropartículas de poliéter aromático se midieron mediante el siguiente método.

<Medición de la proporción de partículas con un diámetro de partícula igual o inferior a 50 µm>

Utilizando un MASTERSIZER 2000 fabricado por Malvern Panalytical Ltd (analizador de la distribución del tamaño de partícula por dispersión por difracción láser), se midió la distribución del tamaño de partícula de micropartículas de poliéter aromático mediante un método seco, obteniendo así una curva de distribución del tamaño de partícula acumulativa basada en el volumen. Utilizando la curva de distribución acumulativa del tamaño de partícula obtenida, se calculó la proporción (unidad: % en volumen) de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50 µm en el volumen total de las micropartículas de poliéter aromático.

<Medición del contenido de grupos hidroxilo fenólicos en micropartículas de poliéter aromático>

En la presente memoria descriptiva, el contenido (unidad: µmol/g) de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático significa el contenido (unidad: µmol) de los grupos hidroxilo fenólicos por 1 g de micropartículas de poliéter aromático. El contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático se determinó como se muestra a continuación.

En primer lugar, una cantidad predeterminada (unidad: g) de las micropartículas de poliéter aromático se disolvió en dimetilformamida y luego se añadió ácido p-toluenosulfónico de modo que se neutralizara el fenóxido de potasio en las micropartículas de poliéter aromático, formando así grupos hidroxilo fenólicos.

Después de esto, mediante el uso de un potenciómetro y una solución mixta de tolueno y metanol que contenía metóxido de potasio en un contenido de 0,05 mol/l con respecto a la cantidad total (l) de la solución (tolueno/metanol

= 80/20 (v/v)), se neutralizó el ácido p-toluenosulfónico sin reaccionar en la solución obtenida. De este modo, se determinó el número de moles del ácido p-toluenosulfónico usado en la reacción, y a partir del número de moles del ácido p-toluenosulfónico, se determinó el número de moles de fenóxido de potasio en las micropartículas de poliéter aromático.

Además, se neutralizaron los grupos hidroxilo fenólicos y, a partir del número de moles del metóxido de potasio usado para neutralizar los grupos hidroxilo fenólicos, se obtuvo el número de moles de los grupos hidroxilo fenólicos. De la diferencia entre el número de moles de grupos hidroxilo fenólicos y el número de moles de fenóxido de potasio, se obtiene el número de moles de grupos hidroxilo fenólicos en una cantidad predeterminada (unidad: g) de micropartículas de poliéter aromático. Dividiendo el número obtenido de moles de grupos hidroxilo fenólicos por la cantidad predeterminada antes mencionada (unidad: g) de las micropartículas de poliéter aromático, se obtuvo el contenido (unidad: $\mu\text{mol/g}$) de los grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático.

<Producción de micropartículas de poliéter aromático (PES)>

[Ejemplo 1]

Se introdujeron bis(4-hidroxifenil)sulfona (300,3 g), bis(4-clorofenil)sulfona (330,8 g) y difenilsulfona (560,3 g) como disolvente de polimerización en un tanque de polimerización que incluía un agitador, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un condensador con un receptor en la punta, y se calentaron hasta 180 °C en un estado en el que fluía gas nitrógeno en el sistema. Se añadió carbonato de potasio (159,7 g) a la solución obtenida y, a continuación, la solución se calentó gradualmente hasta 290 °C y se hizo reaccionar durante 3 horas a 290 °C. La solución de reacción obtenida se solidificó enfriándola hasta la temperatura ambiente y pulverizándola finamente, luego se lavó con agua tibia varias veces y se lavó con un disolvente mixto de acetona y metanol varias veces, y luego se secó calentándola a 150 °C, obteniendo así un polvo grueso de polietersulfona aromática. El polvo grueso se pulverizó utilizando un pulverizador de impacto y se clasificó, obteniendo así micropartículas de PES del ejemplo 1.

En el polvo grueso de polietersulfona aromática del ejemplo 1, la proporción de partículas que tenían un diámetro de partícula igual o inferior a 50 μm en el volumen total de las micropartículas de poliéter aromático fue del 73 % en volumen. Además, el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de poliéter aromático fue de 160 $\mu\text{mol/g}$.

[Ejemplo comparativo 1]

Se usó SUMIKAEXCEL PES 5003P fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd. En las micropartículas de PES del ejemplo comparativo 1, la proporción de partículas que tenían un diámetro de partícula igual o inferior a 50 μm en el volumen total de las micropartículas de PES fue inferior al 2 % en volumen. Además, el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de PES fue de 55 $\mu\text{mol/g}$.

[Ejemplo comparativo 2]

El SUMIKAEXCEL PES 5003P fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd. utilizado en el ejemplo comparativo 1 se pulverizó usando un pulverizador de impacto y se clasificó, obteniéndose así micropartículas de PES del ejemplo comparativo 2. En las micropartículas de PES del ejemplo comparativo 1, la proporción de partículas que tenían un diámetro de partícula igual o inferior a 50 μm en el volumen total de PES fue del 61 % en volumen. Además, el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las micropartículas de PES fue de 55 $\mu\text{mol/g}$.

<Evaluación de las micropartículas de PES>

[Medición del tiempo de disolución en resina epoxi líquida (evaluación 1)]

Micropartículas de PES (15 g) del ejemplo 1 o del ejemplo comparativo 1 y 100 g de una resina epoxi (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., "ELM-100") se pesaron y se introdujeron en un matraz separable de 500 ml. Las micropartículas de PES y la resina epoxi se agitaron mientras se calentaban a 120 °C con una manta calefactora, y se comprobó visualmente si las micropartículas de PES se habían disuelto o no en la resina epoxi. En el caso de que las micropartículas de PES se disolvieran, se midió el tiempo en que tardaron en disolverse. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Medición de la viscosidad del componente de resina líquida (evaluación 2)]

Para un componente de resina líquida que se obtuvo en la evaluación 1 y en el que las micropartículas de PES se disolvieron en la resina epoxi, utilizando un viscosímetro de tipo B ("TVL-20" de TOKI SANGYO CO., LTD.) y un rotor de husillo n.º 3, se midió la viscosidad en condiciones de una velocidad de rotación de 10 rpm y una temperatura de medición de 70 °C. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Micropartículas de poliéter aromático		Tiempo de disolución (min)	Viscosidad del componente de resina (Pa·s)
	Contenido de grupos hidroxilo fenólicos (μmol/g)	Proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50 μm (% en volumen)		
Ejemplo 1	160	73	30	3
Ejemplo comparativo 1	55	<2	>400	8,7

Como es evidente a partir de la tabla 1, el tiempo de disolución necesario para que las micropartículas de PES del ejemplo 1 se disolvieran en la resina epoxi fue más corto que el tiempo de disolución para que las micropartículas de PES del ejemplo comparativo 1 se disolvieran en la resina epoxi. Además, la viscosidad del componente de resina usando las micropartículas de PES del ejemplo 1 fue inferior a la viscosidad del componente de resina usando las micropartículas de PES del ejemplo comparativo 1.

[Comprobación de la estructura de separación de fases (evaluación 3)]

Una resina epoxi (éter diglicidílico de tipo bisfenol A fabricada por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) (50 g) y 11,3 g de las micropartículas de PES obtenidas en el ejemplo 1 o el ejemplo comparativo 2 se introdujeron en un vaso de precipitados de 200 ml y se agitaron durante 10 minutos a temperatura ambiente. La mezcla se calentó y se agitó durante 4 horas en la condición de 120 °C, que era la temperatura de un baño de aceite, disolviendo así las micropartículas de PES en la resina epoxi. Después de esto, mientras la solución se calentaba y agitaba, se añadió a la solución 4,4'-dimetilenanilina (13,3 g) como agente de curado, y la solución se calentó y se agitó durante 10 minutos en la condición de 80 °C, que era la temperatura de un baño de aceite. La solución obtenida se introdujo en un molde y se curó calentándola usando un horno en las condiciones de curado que se muestran en la tabla 2. La estructura de separación de fases del producto curado obtenido se analizó mediante el siguiente procedimiento.

Método de análisis para el ejemplo 1: Debido a que el tamaño de la estructura de separación de fases era pequeño, se realizó una observación con STEM. En primer lugar, utilizando un cuchillo de diamante en un microtomo, el producto curado obtenido se cortó en cortes finos que tenían un espesor de 80 nm y se recogió en una malla. Después de esto, se depositó carbono mediante vapor sobre los cortes obtenidos y, a continuación, utilizando un microscopio electrónico de barrido del tipo de emisión de campo S-4800, fabricado por Hitachi High-Technologies Corporation, los cortes se observaron con un detector STEM con un aumento de 5000X y una tensión de aceleración de 30 kV. De acuerdo con este método de observación, la fase de poliéter aromático se observa como un contraste más oscuro que la fase de resina epoxi.

Método de análisis para el ejemplo comparativo 2: Debido a que el tamaño de la estructura de separación de fases era grande, la observación con SEM se realizó mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar, utilizando un cuchillo de diamante en un microtomo, se preparó una sección transversal para la observación por SEM del producto curado obtenido. Después de esto, se depositó carbono mediante vapor sobre la sección transversal obtenida, y usando un microscopio electrónico de barrido del tipo de emisión de campo S-4800, fabricado por Hitachi High-Technologies Corporation, la sección transversal se observó con un detector de electrones retrodispersados de tipo YAG con un aumento de 200X y una tensión de aceleración de 15 kV. De acuerdo con este método de observación, la fase de poliéter aromático se observa con un contraste más brillante que la fase de resina epoxi.

Los resultados se muestran en la tabla 2 y en las figuras 1 a 3.

[Tabla 2]

	Micropartículas de poliéter aromático		Condiciones de curado	Estructura de separación de fases
	Contenido de grupos hidroxilo fenólicos (μmol/g)	Proporción de partículas con un diámetro de partícula igual o inferior a 50 μm (% en volumen)		
Ejemplo 1	160	73	120 °C × 2 horas	Fase cocontinua
Ejemplo comparativo 2	55	61	125 °C × 2 horas	Fase de mar-isla
	55	61	150 °C × 2 horas	Fase cocontinua

Se sabe que una mezcla de una resina epoxi y un poliéter aromático forma una estructura de separación de fases, tal como una fase cocontinua o una fase de mar-isla como resultado de la reacción de curado. En una micrografía, la fase de mar-isla se observa como una estructura en la que islas aproximadamente esféricas formadas por una resina están presentes en el mar formado por otra resina.

En cambio, la fase cocontinua se observa como dos fases continuas que tienen formas deformadas.

Por lo general, se sabe que un compuesto formado por una resina termoendurecible y una resina termoplástica presenta mejores propiedades mecánicas al formar una fase cocontinua.

La figura 1 es una imagen STEM de la estructura de separación de fases del ejemplo 1. A partir de la imagen, es posible confirmar que el producto de resina curada del ejemplo 1 forma una fase cocontinua.

La figura 2 es una imagen SEM de la estructura de separación de fases del ejemplo comparativo 2 formada en condiciones de 125 °C x 2 horas. A partir de la imagen, es posible confirmar que el producto de resina curada del ejemplo comparativo 2 curado en condiciones de 125 °C x 2 horas forma una fase de mar-isla. La figura 3 es una imagen SEM de la estructura de separación de fases del ejemplo comparativo 2 formada en condiciones de 150 °C x 2 horas. A partir de la imagen, es posible confirmar que el producto de resina curada del ejemplo comparativo 2 curado en la condición de 150 °C x 2 horas forma una fase cocontinua.

Tal como se muestra en la tabla 2, el compuesto que utiliza las micropartículas de PES del ejemplo 1 presentó una fase cocontinua en las condiciones de curado de 120 °C y 2 horas. En cambio, el compuesto que utiliza las micropartículas de PES del ejemplo comparativo 2 presentó una fase de mar-isla en las condiciones de curado de 125 °C y 2 horas. Además, el compuesto que utiliza las micropartículas de PES del ejemplo comparativo 2 presentó una fase cocontinua en las condiciones de curado de 150 °C y 2 horas. Es decir, en el caso en el que se utilicen las micropartículas de PES como un aspecto de la presente invención, es posible formar un producto de resina curada que tenga una fase cocontinua a una temperatura de curado más baja.

A partir de los resultados anteriores, se confirmó que la presente invención es útil.

Aplicabilidad industrial

Un objeto de la presente invención es proporcionar micropartículas de poliéter aromático que presenten una productividad excelente en la producción de un compuesto que contiene una resina termoendurecible y poliéter aromático. Además, de acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un método para producir un producto de resina curada y un método para producir un material compuesto reforzado con fibras de carbono en el que se usan micropartículas de poliéter aromático. Por lo tanto, la presente invención es extremadamente útil desde el punto de vista industrial.

REIVINDICACIONES

1. Micropartículas de poliéter aromático que comprenden:

- 5 una pluralidad de partículas que contienen un poliéter aromático
 en donde el contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50 μm es igual o superior
 al 50 % en volumen con respecto a un volumen total de las micropartículas de poliéter aromático, en donde la
 proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 50 μm se determina como se indica
 en la descripción,
 10 en donde las micropartículas de poliéter aromático contienen grupos hidroxilo fenólicos en un contenido igual o
 superior a 80 $\mu\text{mol/g}$, y
 en donde el peso molecular promedio en número P_n del poliéter aromático que constituye las micropartículas de
 poliéter aromático es igual o superior a 5000 e igual o inferior a 13000, en donde el peso molecular promedio en
 número P_n se determina como se indica en la descripción.

2. Las micropartículas de poliéter aromático de acuerdo con la reivindicación 1,

- en donde el diámetro máximo de partícula es de 2 mm y
 en donde el contenido de las partículas que tienen un diámetro de partícula igual o inferior a 160 μm es igual o
 20 superior al 95 % en volumen con respecto al volumen total de las micropartículas de poliéter aromático.

3. Las micropartículas de poliéter aromático de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,
 que tienen un ángulo de reposo igual o superior a 30°.

25 4. Las micropartículas de poliéter aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
 en donde el poliéter aromático tiene una viscosidad reducida igual o inferior a 0,36 dl/g.

5. Las micropartículas de poliéter aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que
 comprenden:

30 un disolvente orgánico en una cantidad igual o inferior a 5000 ppm con respecto a la masa total de las micropartículas
 de poliéter aromático.

6. Las micropartículas de poliéter aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
 en donde el contenido de cenizas es igual o inferior a 0,5 % en masa con respecto a una masa total de las
 35 micropartículas de poliéter aromático.

7. Un método para producir un producto de resina curada, que comprende:

- 40 una etapa de disolución de las micropartículas de poliéter aromático de acuerdo con una cualquiera de las
 reivindicaciones 1 a 6 en una resina epoxi para obtener una solución; y
 una etapa de curado de la solución para obtener un producto de resina curado.

8. Un método de producción de un material compuesto reforzado con fibras de carbono, que comprende:

- 45 una etapa de disolución de las micropartículas de poliéter aromático de acuerdo con una cualquiera de las
 reivindicaciones 1 a 6 en una resina epoxi para obtener una solución;
 una etapa de impregnar las fibras de carbono con la solución; y
 una etapa de curado de la solución, con la que se impregnan las fibras de carbono, para obtener un material
 compuesto reforzado con fibras de carbono.

FIG. 1

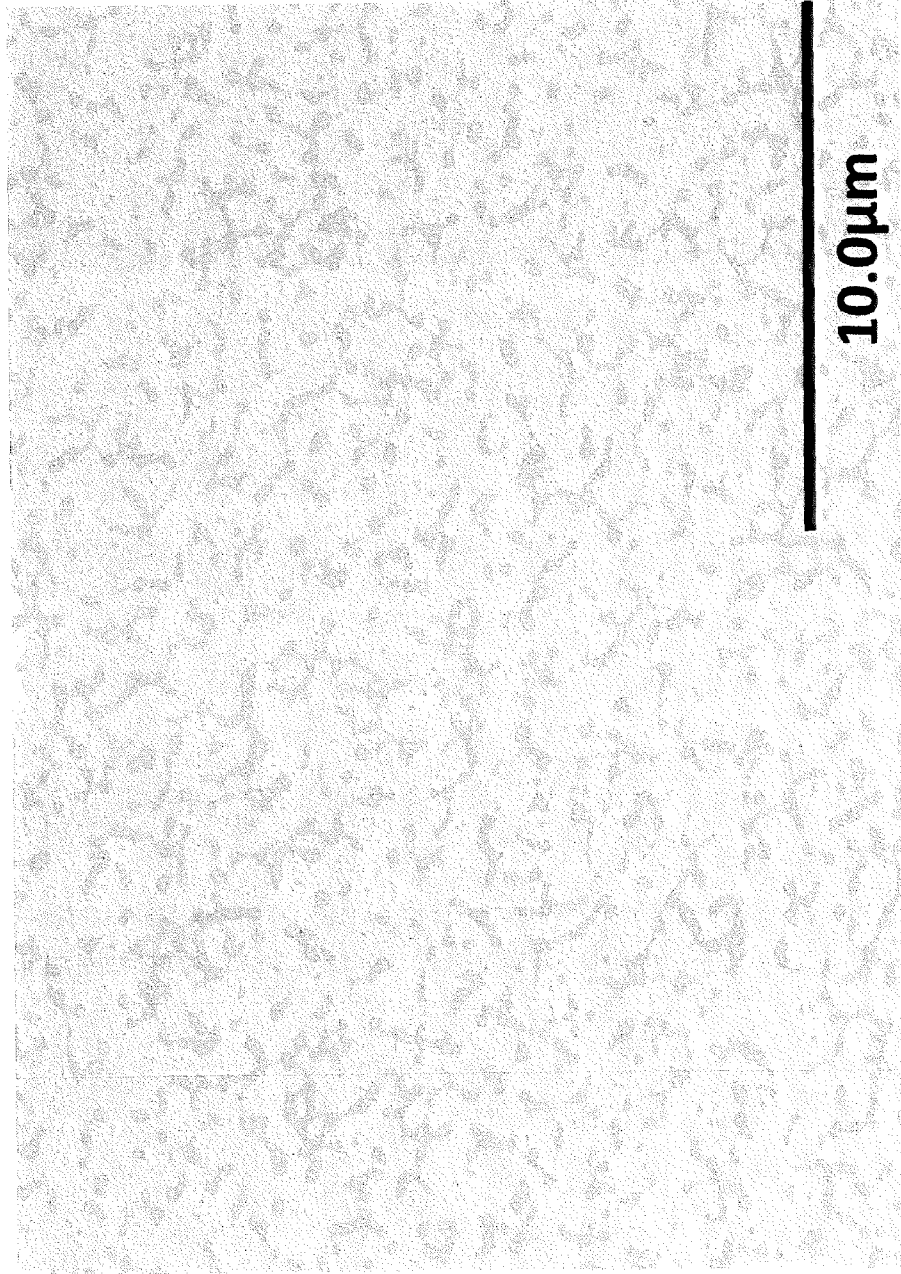


FIG. 2

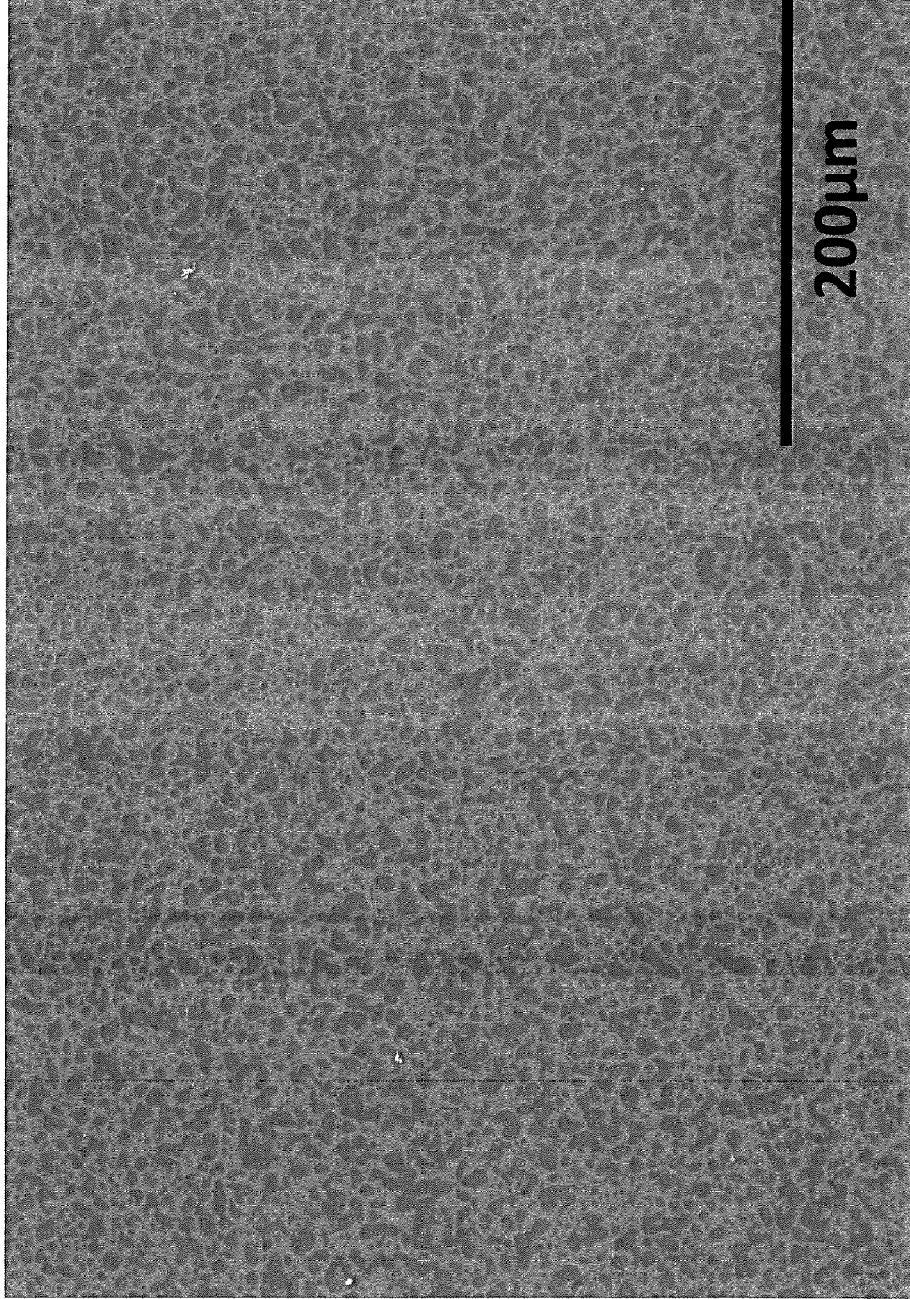


FIG. 3

