



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0612875-0 A2**

(22) Data de Depósito: 12/07/2006
(43) Data da Publicação: 30/11/2010
(RPI 2082)



★ B R P I O 6 1 2 8 7 5 A 2 ★

(51) *Int.Cl.:*

C08J 5/24

C08K 5/13

C08K 5/17

C08L 63/00

C08L 77/12

(54) Título: **PREPREG**

(30) Prioridade Unionista: 13/07/2005 JP 2205-204278

(73) Titular(es): Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

(72) Inventor(es): Akihiro Ito, Ietsugu Santo, Junichi Muramatsu,
Kiharu Numata, Mina Oobayashi, Tadayoshi Saitou, Yasuhiro
Fukuhara, Yasuo Takagi

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT JP2006313906 de 12/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/007812 de 18/01/2007

(57) **Resumo:** PREPREG. A presente invenção refere-se a um prepreg capaz de produzir um material compósito que tem alta resistência térmica, alta resistência ao impacto, e melhores propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade. Na qualidade da resina da matriz, são usadas uma composição de resina que inclui um componente de resina epóxi específica (A), uma resina epóxi bifuncional específica (B), uma resina epóxi tetrafuncional específica (O), e um composto amínico aromático específico (D) em proporções específicas. Particularmente, na qualidade do componente de resina epóxi (A), usa-se uma obtida misturando e aquecendo uma resina epóxi bifuncional (a1), uma resina epóxi trifuncional (a2), um composto fenólico (a3), e uma resina de poliamida específica (a4) de modo a ser capaz de solucionar os problemas descritos acima.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PREPREG**".

A presente invenção refere-se a um intermediário para um material compósito, que é útil para aeronaves, automóveis ou outras indústrias em geral.

- 5 O presente pedido de patente reivindica a prioridade do pedido de patente japonês nº 2005-204278, depositado em 13 de julho de 2005, cujo teor inteiro é aqui incorporado como referência.

Antecedentes da Invenção

- 10 As resinas epóxi têm sido usadas tradicionalmente em um alto grau como resinas de matrizes para materiais compósitos devido à sua adesividade ou alta rigidez. Entretanto, como o nível de desempenho necessário para os materiais compósitos está aumentando cada vez mais, várias pesquisas sobre resinas para matrizes que estão sendo usadas estão em andamento. Os desempenhos necessários para os materiais compósitos incluem, por exemplo, resistência térmica, resistência ao impacto (tenacidade), e propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade (particularmente a resistência ao cisalhamento da intercamada (ILSS), ou similares).

- 20 Especificamente, uma composição de resina epóxi que compreende N,N,N',N'-tetraglicidil-metano (TGDDM) como componente principal, e 4,4'-diamino-difenil-metano (DDS) como agente de cura, tem sido usada extensivamente em aplicações nas quais a resistência térmica é necessária. Entretanto, embora esta composição tenha excelente resistência térmica, rigidez, ou propriedades similares, ela tem baixa resistência ao impacto.
- 25 Conseqüentemente, para conferir resistência ao impacto, uma resina epóxi bifuncional, por exemplo, uma resina epóxi do tipo bisfenol A, pode ser usada como um componente principal. Entretanto, neste caso, a resistência térmica é baixada, e desta forma, os desempenhos necessários tornam-se freqüentemente insatisfatórios. Além disso, como uma tentativa de melhorar
- 30 a resistência ao impacto, foi proposto um método de adicionar um polímero semelhante à borracha, tal como um copolímero de acrilonitrila e butadieno, a uma resina epóxi, etc., e depois separar em microfases uma camada de

borracha que compreende o polímero semelhante à borracha durante a cura da resina epóxi. Entretanto, este método tem também a tendência de baixar a resistência térmica ou a rigidez.

Assim sendo, tem sido muito difícil atingir satisfação na resistência ao impacto e também na resistência térmica.

Além disso, como descrito nos Documentos de Patentes 1 e 2, por exemplo, existe um método de adicionar uma resina termoplástica, por exemplo, uma poliéter-sulfona (PES), a uma composição de resina epóxi que tem alta resistência térmica, para conferir resistência ao impacto à composição de resina epóxi. Entretanto, para obter um certo efeito através deste método, é necessário adicionar uma grande quantidade de uma resina termoplástica, e como resultado, a viscosidade da composição de resina epóxi é aumentada. Genericamente, na produção de um cabo de taco de golfe ou de uma raquete de tênis que compreende um material compósito, usa-se um *prepreg* (pré-impregnado reforçado) obtido por impregnação de fibras reforçadoras com uma composição de resina epóxi como matéria-prima, e este *prepreg* é preparado usualmente aquecendo e pressurizando as fibras reforçadoras que foram arranjadas em uma direção sobre uma composição de resina epóxi aplicada sobre um papel revestido com silicone, de modo a impregnar as fibras reforçadoras com a composição de resina epóxi. Por esta razão, um aumento na viscosidade dessa composição de resina epóxi deteriora significativamente as características tais como a adesão e a flexibilidade apropriadas, que são altamente necessárias para um *prepreg*. Além disso, como a viscosidade da composição de resina epóxi é aumentada, a capacidade de atravessar o processo de produção também é baixada acentuadamente.

Na qualidade de um método para melhorar a resistência ao impacto, foi proposto no Documento de Patente 3 um método para melhorar a resistência ao descascamento da intercamada em um material compósito multicamadas. Este método envolve a distribuição de partículas finas de uma resina termoplástica concentrada entre as camadas, mas esse método não consegue evitar a redução significativa no nível de adesão de um *prepreg*, e

ao mesmo tempo, apresentando novos problemas tais como complicações nos processos e complicações no controle de qualidade. O Documento de Patente 3 descreve também o uso de partículas finas de *náilon* 6 como partículas finas de resina termoplástica; entretanto, o *náilon* 6 absorve umidade sob condições de alta temperatura e alta umidade, usualmente até um grau de 4,5% em peso, e essa absorção de umidade pode deteriorar as propriedades mecânicas do material compósito.

Além disso, na qualidade de um método para melhorar a resistência ao impacto, foram propostos métodos que envolvem inserir entre as camadas um tipo de camada amortecedora de impacto que é referida como uma interfolha (vide Documentos de Patentes 4 a 7). Entretanto, em todos esses métodos, a espessura da intercamada é aumentada, e assim sendo, a proporção de fibras pode ser diminuída, ou a resistência térmica e a resistência mecânica sob condições de alta temperatura e alta umidade do material compósito resultante, a adesão do *prepreg* resultante, e similares, podem ser deterioradas, sendo desta forma baixada a capacidade de manuseio, ou características similares.

Portanto, a presente requerente propôs no Documento de Patente 8 uma tecnologia relacionada a um *prepreg* que tem resistência térmica, resistência ao impacto e propriedades mecânicas sob alta temperatura e alta umidade, e ao mesmo tempo, mantendo propriedades apropriadas necessárias para um *prepreg*, tais como adesão e flexibilidade, ou uma boa capacidade de atravessar o processo de produção, no qual um *prepreg* de uma composição de resinas, obtido misturando uma mistura de reação de uma resina epóxi bifuncional, uma resina epóxi trifuncional, e um composto fenólico, com uma resina epóxi tetrafuncional e uma amina aromática, é usado como resina da matriz.

Entretanto, recentemente, a demanda por desempenho mais alto de materiais compósitos no mercado aumentou ainda mais, e deseja-se um material que satisfaça simultaneamente resistência térmica, resistência ao impacto e propriedades mecânicas melhores, sob alta temperatura e alta umidade.

Além disso, o Documento 8 descreve que, misturando ainda um elastômero, tal como um copolímero de butadieno e acrilonitrila, tendo grupos carboxílicos em ambas extremidades, com a composição de resina descrita acima, pode-se apresentar resistência ao impacto mais alta. Entretanto, caso um componente de borracha, tal como o elastômero, é simplesmente misturado, a resistência ao impacto pode ser melhorada de acordo com a quantidade de misturação, mas a resistência térmica é deteriorada novamente.

Além disso, propõe-se também um método para inibir a redução na resistência térmica, bem como melhorar as propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade, misturando um componente resistente ao calor. Por exemplo, os Documentos de Patentes 9 a 11 descrevem composições obtidas misturando uma resina epóxi com uma resina de poliamida. Entretanto, mesmo se estas composições de resinas fossem usadas para *prepregs*, efeitos suficientes não seriam obtidos.

Além disso, os Documentos de Patentes 12 a 15 e o Documento de Patente 18 descrevem que uma resina de poliamida específica é adicionada a uma resina epóxi, e esta mistura é usada como resina da matriz de um *prepreg*. Entretanto, caso a composição de resinas descrita nos Documentos 12 a 15 seja usada em um *prepreg*, ocorrem problemas tais como melhora insuficiente da resistência ao impacto, capacidade deficiente de o *prepreg* atravessar o processo de produção, e vida útil curta do *prepreg*. Além disso, com a tecnologia descrita nos Documentos de Patentes 17 a 17, a estrutura das fases da resina da matriz varia dependendo das condições de cura ou do estado de misturação da resina da matriz. Como resultado, fica difícil satisfazer simultaneamente as propriedades de resistência térmica e as propriedades mecânicas sob alta temperatura e alta umidade. Além disso, na tecnologia do Documento de Patente 18, a resistência ao impacto pode ser melhorada, mas há uma desvantagem de que a rigidez que satisfaz as exigências do mercado não pode ser assegurada.

[Documento de Patente 1] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S58-124126

- [Documento de Patente 2] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S62-153349
- [Documento de Patente 3] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº H1-110537
- 5 [Documento de Patente 4] Pedido de patente nº US 3472730
- [Documento de Patente 5] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S51-58484
- [Documento de Patente 6] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S60-63229
- 10 [Documento de Patente 7] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S60-231738
- [Documento de Patente 8] Patente japonesa nº 3026372
- [Documento de Patente 9] Publicação de patente japonesa examinada nº S40-1874
- 15 [Documento de Patente 10] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S55-71771
- [Documento de Patente 11] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S56-152832
- [Documento de Patente 12] Pedido de patente nº US 2705223
- 20 [Documento de Patente 13] Pedido de patente nº US 2986539
- [Documento de Patente 14] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S58-53913
- [Documento de Patente 15] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S63-99222
- 25 [Documento de Patente 16] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S61-103992
- [Documento de Patente 17] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº S64-6019
- [Documento de Patente 1] Publicação do pedido de patente japonês não-examinado nº H3-203923
- 30

Descrição Detalhada da Invenção

Problemas a Serem Solucionados pela Invenção

A presente invenção pôde ser realizada levando em consideração essas circunstâncias, e tem um objetivo para fornecer um *prepreg* capaz de produzir um material compósito que satisfaz a resistência térmica, resistência ao impacto e propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade.

Meios para Solucionar os Problemas

O *prepreg* da presente invenção é um *prepreg* que compreende uma composição de resina e fibras reforçadoras, onde as fibras reforçadoras são impregnadas com a composição de resina, e a composição de resina compreende:

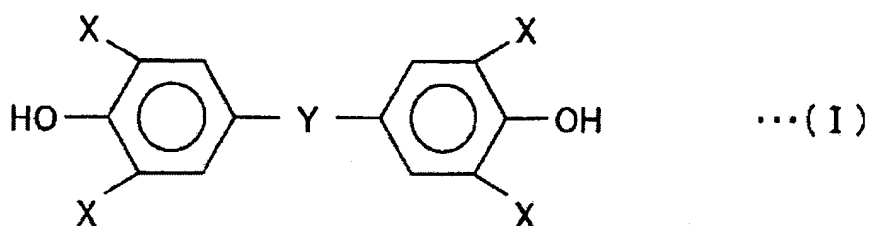
um componente de resina epóxi (A) preparado misturando 100 partes em peso no total de uma mistura que compreende 10 a 90 partes em peso de uma resina epóxi bifuncional (a1), 0,5 a 40 partes em peso de uma resina epóxi trifuncional (a2), e 10 a 50 partes em peso de um composto fenólico (a3) representado pela fórmula (I) abaixo, com 1 a 45 partes em peso de uma resina de poliamida (a4) representada pela fórmula (II) abaixo, componente este no qual 80% ou mais dos grupos hidroxila fenólicos contidos no composto fenólico (a3) foram reagidos;

uma resina epóxi bifuncional (B),

uma resina epóxi tetrafuncional (C),

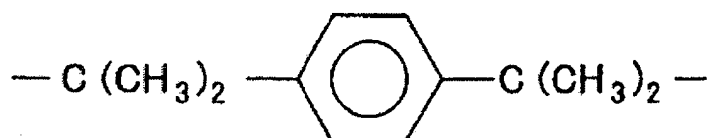
um composto amínico aromático (D); e onde a resina epóxi bifuncional (B) está contida até a faixa de 10 a 50 partes em peso, e a resina epóxi tetrafuncional (C) está contida na faixa de 15 a 70 partes em peso, baseado em 20 a 70 partes em peso do componente de resina epóxi (A), e o composto amínico aromático (D) está contido dentro da faixa de tal modo que seu equivalente teórico em relação ao grupo epóxi fique na faixa de 90 a 175%.

[Fórmula 1]

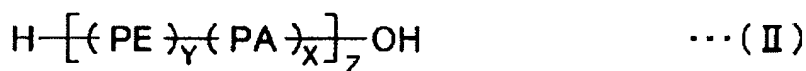


- onde X representa pelo menos um selecionado no grupo que consiste em um átomo de hidrogênio, um grupo alquila que tem 6 ou menos átomos de carbono, e Br; e Y representa pelo menos um selecionado no grupo que consiste em uma ligação direta, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, e um grupo representado pela:

[Fórmula 2]

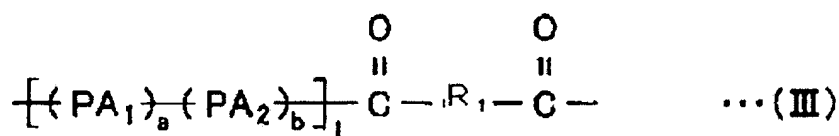


[Fórmula 3]



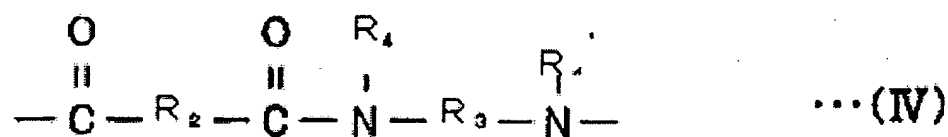
- onde X representa um número inteiro entre 1 e 10; Y representa um número inteiro entre 1 e 10, e Z representa um número inteiro entre 1 e 20; PA é representado pela seguinte fórmula (III):

[Fórmula 4]

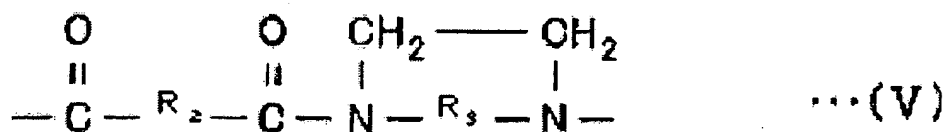


- onde "a" representa um número inteiro entre 0 e 2, "b" representa um número inteiro 0 e 2, e "l" representa um número inteiro entre 1 e 10, desde que "a" e "b" não sejam 0 ao mesmo tempo; R_1 é $-(\text{CH}_2)_\alpha$ (onde α é um número inteiro entre 2 e 40); PA_1 e PA_2 são, cada um, independentemente, representados pela fórmula (IV) e/ou fórmula (V) abaixo; e PE é representado pela seguinte fórmula (VI)

[Fórmula 5]

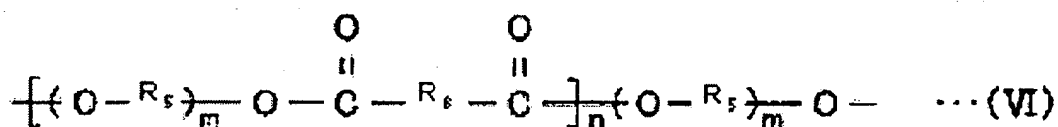


[Fórmula 6]



onde nas fórmulas (IV) e (V), R_2 é $-(\text{CH}_2)_\beta$ (onde β é um número inteiro entre 2 e 40); R_3 é $-(\text{CH}_2)_d$ (onde d é um número inteiro entre 1 e 6); além disso, R_4 e R_4' são, cada um, independentemente H ou CH_3 ;

[Fórmula 7]



onde "m" e "n" são um número inteiro entre 3 e 20 e um número inteiro entre 1 e 10, respectivamente, e R_5 é $-(\text{CH}_2)_e$ (onde "e" é um número inteiro entre 2 e 8); R_6 é $-(\text{CH}_2)_\gamma$ (onde γ é um número inteiro entre 2 e 40).

10 Além disso, o componente de resina epóxi (A) é preparado, de preferência, preliminarmente misturando a resina epóxi bifuncional (a1) e/ou a resina epóxi trifuncional (a2) sob aquecimento, com a resina de poliamida (a4), e depois misturando e aquecendo a mistura resultante pelo menos com o composto fenólico (a3).

15 Efeitos da Invenção

De acordo com a presente invenção, pode-se fornecer um *pre-preg* capaz de produzir um material compósito que satisfaz alta resistência térmica, alta resistência ao impacto, e melhores propriedades mecânicas sob alta temperatura e alta umidade.

20 Melhor Modo para Conduzir a Invenção

A presente invenção será agora descrita detalhadamente.

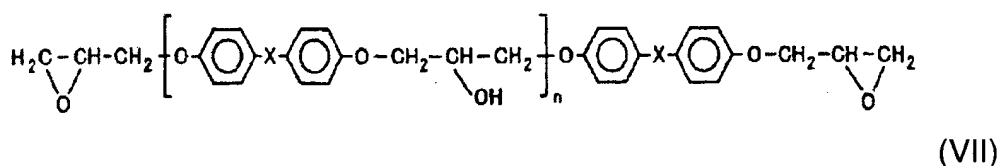
O *pregreg* da presente invenção é um *pregreg* no qual as fibras reforçadoras são impregnadas com uma composição de resina que contém, como componentes essenciais, os componentes (A) a (D) que serão descritos abaixo.

5 [Componente (A)]

O componente (A) é um componente de resina epóxi obtido misturando uma resina epóxi bifuncional (a1), uma resina epóxi trifuncional (a2), um composto fenólico (a3) representado pela fórmula (I), e uma resina de poliamida (a4) representada pela fórmula (II), e aquecendo a mistura.

10 A resina epóxi bifuncional como componente (a1) é uma resina epóxi que tem dois grupos epóxi na sua molécula, e seus exemplos incluem uma resina epóxi do tipo bisfenol A, uma resina epóxi do tipo bisfenol F, seus produtos de bromação, uma resina epóxi do tipo bisfenol S, uma resina epóxi que tem um esqueleto alquílico na cadeia principal, uma resina epóxi
15 do tipo bifenila, uma resina epóxi do tipo naftaleno, uma resina epóxi do tipo fluoreno, e produtos de modificação delas. Além disso, na qualidade de um exemplo dessas resinas, a resina epóxi do tipo bisfenol é representada pela fórmula (VII) que se segue.

[Fórmula 8]



20 onde

X representa $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, $-\text{CH}_2-$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$, ou $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$, e n representa um número inteiro entre 0 e 30.

A resina epóxi trifuncional como componente (a2) é uma resina epóxi que tem três grupos epóxi na sua molécula, e seus exemplos representativos incluem N,N,O-triglicidil-p- ou -m-amino-fenol, N,N,O-triglicidil-4-
25 amino-m- ou 5-amino-o-cresol, e 1,1,1-(triglicidilóxi-fenil)-metano.

Além disso, na qualidade da resina epóxi trifuncional, pode ser usada uma resina a epóxi trifuncional disponível no mercado, incluindo, por exemplo, Ep630 fabricada por Japan Epoxy Resin Co. Ltd., MY0510 fabricada por Huntsman, Inc., ELM-100 fabricada por Sumitomo Chemical Co. Ltd., e EXA4506 fabricada por Dainippon Ink & Chemicals, Inc. Estas resinas epóxi trifuncionais podem ser usadas isoladamente ou em uma combinação de pelo menos dois tipos delas.

O composto fenólico como componente (a3) satisfaz a fórmula estrutural (I) acima, e seus exemplos específicos incluem 4,4'-diidróxi-bifenila, 4,4'-diidróxi-3,3',5,5'-tetrametil-diidróxi-bifenila, 4,4'-diidróxi-3,3',5,5'-tetra-*t*-butil-difenila, bisfenol F, tetrametil-bisfenol F, bisfenol A, tetrametil-bisfenol A, bisfenol S, tetrametil-bisfenol S, 4,4'-(*p*-fenileno-diisopropilideno)-bis-(xilenol). Elas podem ser usadas isoladamente ou em combinação de pelo menos dois tipos delas.

A resina de poliamida como componente (a4) é poliéter-éster-amida (copolímero em bloco de poliéter-éster e amida) representada pela fórmula (II). Esta poliéter-éster-amida é um polímero obtido por uma reação entre um componente poliamida e um componente poliéter-éster, incluindo polioxiálquilenoglicol e ácido dicarboxílico, onde o polímero tem uma ligação amida, uma ligação éter, e uma ligação éster na cadeia molecular, apresenta alta compatibilidade com uma resina epóxi, e tem baixa absorção de umidade sob condições de alta temperatura e alta umidade. Conseqüentemente, selecionado esta poliéter-éster-amida, pode ser produzido um material composto que satisfaz alta resistência térmica, alta resistência ao impacto, e melhores propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade.

Na fórmula (II), PA é representado pela fórmula (III), e PE é representado pela fórmula (VI).

Além disso, na fórmula (III), PA₁ e PA₂ são, cada um, independentemente, representados pela fórmula (IV) e/ou fórmula (V). Isto é, PA₁ e também PA₂ podem ter as estruturas representadas pela fórmula (IV) e pela fórmula (V), ou um entre PA₁ e PA₂ pode ter a estrutura representada pela

fórmula (IV), e o outro pode ter a estrutura representada pela fórmula (V).

Além disso, na fórmula (II), X é um número inteiro entre 1 e 10, Y é um número inteiro entre 1 e 10, e Z é um número inteiro entre 1 e 20. Na fórmula (III), "a" é um número inteiro entre 0 e 2, "b" é um número inteiro 0 e 2, e "l" é um número inteiro entre 1 e 10, desde que "a" e "b" não sejam 0 ao mesmo tempo. R_1 é $-(CH_2)_\alpha$ (onde α é um número inteiro entre 2 e 40).

Além disso, nas fórmulas (IV) e (V), R_2 é $-(CH_2)_\beta$ (onde β é um número inteiro entre 2 e 40); R_3 é $-(CH_2)_d$ (onde d é um número inteiro entre 1 e 6). R_4 e R_4' são, cada um, independentemente H ou CH_3 .

Além disso, na fórmula (VI), "m" e "n" são um número inteiro entre 3 e 20 e um número inteiro entre 1 e 10, respectivamente, e R_5 é $-(CH_2)_e$ (onde "e" é um número inteiro entre 2 e 8). R_6 é $-(CH_2)_\gamma$ (onde γ é um número inteiro entre 2 e 40).

Na qualidade de um método para preparar a poliéter-éster-amida, pode-se empregar qualquer método para obter uniformemente um polímero que tem alto peso molecular. Por exemplo, em primeiro lugar, pode ser mencionado um método para sintetizar um oligômero de poliamida, adicionando um polioxialquilenoglicol e ácido dicarboxílico a ele, e aquecendo a mistura sob pressão reduzida, para conseguir a polimerização até um alto grau de polimerização.

Na qualidade da poliéter-éster-amida, pode ser usado um produto disponível no mercado. Os exemplos do produto de poliéter-éster-amida disponível no mercado incluem a série TPAE (TPAE12, TPAE 31, TPAE32, TPAE38, TPAE8, TPAE 10, TPAE100, TPAE23, TPAE63, TPAE200, TPAE201, TPAE260, E TPAE260), fabricados pela Fuji Kasei Co. Ltd.

Dentre eles, TPAE é uma mistura dos representados pela fórmula (II), e nas fórmulas (II) a (VI), $X = Y = 1$, $Z = 7,26$, $a = 0,16$, $b = 0,84$, $l = 2,23$, $\alpha = 10$, $\beta = 34$, $d = 2$, $m = 14$, $n = 1$, $\gamma = 10$, e "e" = 4, como apresentados como valores médios. Além disso, R_4 e R_4' são ambos H. Em TPAE32, PA_1 e PA_2 estão em uma mistura das estruturas representadas pela fórmula (IV) e pela fórmula (V).

O componente de resina epóxi (A) pode ser obtido misturando o

componente (a1), o componente (a2), o componente (a3) e o componente (a4), descritos acima, e aquecendo a mistura. Durante o aquecimento da mistura, um catalisador pode ser adicionado, caso necessário. Neste caso, é necessário realizar o aquecimento de tal modo que 80% ou mais dos grupos hidroxila fenólicos contidos no composto fenólico (a3) sofram uma reação, e assim sendo, deixando para trás apenas menos do que 20% dos grupos hidroxila fenólicos. Caso 20% ou mais dos grupos hidroxila fenólicos permaneçam, a resistência à água e a estabilidade na estocagem da composição de resina obtida seriam baixadas significativamente. De preferência, a taxa de reação dos grupos hidroxila fenólicos é de 90% ou mais.

Em um método para preparar o componente de resina epóxi (A), uma mistura do componente (a1) ao componente (a4) pode ser aquecida sob condições de tal modo que 80% ou mais dos grupos hidroxila fenólicos sofram uma reação, como descrito acima, e de preferência sob a condição de que a reação prossiga de forma relativamente regular. Especificamente, no caso em que um catalisador não é usado, a mistura é aquecida até uma temperatura na faixa entre 100 e 150°C por 5 a 24 horas, e no caso em que um catalisador é usado, a mistura é aquecida adequadamente até uma temperatura na faixa entre 100 e 130°C por 2 a 6 horas.

Um método mais preferível para preparar o componente de resina epóxi (A) inclui um método de produção que compreende misturar preliminarmente o componente (a1) e/ou o componente (a2) com o componente (a4), aquecer a mistura até uma temperatura na faixa entre 150 e 180°C por 1 a 6 horas, para dissolver pelo menos uma parte do componente (a4) no componente (a1) e/ou no componente (a2), e depois adicionar os outros componentes essenciais, incluindo pelo menos o composto fenólico (C), e aquecer a mistura até uma temperatura na faixa entre 100 e 150°C por 5 a 24 horas no caso de não usar um catalisador, ou até uma temperatura na faixa entre 100 e 130°C por 2 a 6 horas no caso de usar um catalisador. Quando o componente de resina epóxi (A) obtido neste método de preparação é usado, pode-se produzir um material compósito que satisfaz alta resistência térmica, e alta resistência ao impacto, bem como melhores proprieda-

des mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade.

Além disso, o catalisador usado na preparação do componente de resina epóxi (A) não é particularmente limitado, desde que ele promova adequadamente a reação entre um grupo epóxi e um grupo hidroxila fenólico, e trifenilfosfina (TPP) é particularmente preferível. A quantidade do catalisador pode ser ajustada adequadamente de tal modo que a reação prossiga sem quaisquer problemas.

O componente de resina epóxi (A) pode ser preparado da maneira descrita acima, e quanto às proporções de cada componente, é necessário que 1 a 45 partes em peso da resina de poliamida (a4) sejam usadas, baseado em 100 partes em peso no total de uma mistura que inclui 10 a 90 partes em peso da resina epóxi bifuncional (a1), 0,5 a 40 partes em peso da resina epóxi trifuncional (a2), e 10 a 50 partes em peso do composto fenólico (a3).

Neste caso, quando a proporção da resina epóxi bifuncional (a1) é estabelecida em 10 partes em peso ou mais, a resistência ao impacto da composição de resina torna-se suficiente; e quando a proporção da resina epóxi bifuncional (a1) é estabelecida em 90 partes em peso ou menos, é possível inibir um decréscimo na resistência térmica da composição de resina. Quando a proporção da resina epóxi trifuncional (a2) é estabelecida em 0,5 parte em peso ou mais, é possível obter resistência térmica suficiente; e quando a proporção da resina epóxi trifuncional (a2) é estabelecida em 40 partes em peso ou menos, a possibilidade de ocorrer geleificação durante a preparação do componente de resina epóxi (A) é suprimida ao mínimo. Quando a proporção do composto fenólico (a3) é estabelecida em 10 partes em peso ou mais, é possível obter resistência ao impacto suficiente; e quando a proporção do composto fenólico (a3) é estabelecida em 50 partes em peso ou menos, um esqueleto denso em pontes pode ser obtido durante a preparação do componente de resina epóxi (A), produzindo desta forma boa resistência térmica, e não há qualquer possibilidade de que 20% ou mais dos grupos hidroxila fenólicos permaneçam não-reagidos. Além disso, caso a proporção da resina de poliamida (a4) seja de 1 parte em peso ou mais,

baseado em 100 partes em peso no total de uma mistura dos componentes (a) a (a3), a resistência ao impacto da composição de resina torna-se suficiente; e caso a proporção da resina de poliamida (a4) seja de 45 partes em peso ou menos, a viscosidade da composição de resina é mantida baixa, e assim sendo, pode-se obter um *prepreg* que tem boa capacidade de manuseio. Uma proporção mais preferível da resina de poliamida (a4) é 3 a 20 partes em peso.

Preparando o componente de resina epóxi (A) desta maneira, torna-se possível controlar a morfologia de modo a obter uma estrutura ilha-
da na qual o composto fenólico (a3) e a resina de poliamida (a4) forma a fase de ilhas (segmentos macios) e a resina epóxi bifuncional (a1) e a resina epóxi trifuncional (a2) formam a fase de oceano (segmentos duros).

Quando a resina de poliamida (a4) está afixada na fase de ilhas no componente de resina epóxi (A), mesmo se a composição de resina for aquecida e curada, a resina de poliamida (a4) existe na composição de resina como a fase de ilhas que tem o papel de um segmento macio na composição de resina, sem separação de fases. Como resultado, a composição de resina obtida apresenta resistência ao impacto muito alta. Além disso, quanto aos segmentos macios, uma fase de ilhas que inclui o composto fenólico (a3) também está presente além da fase de ilhas que compreende a resina de poliamida (a4). Conseqüentemente, um efeito sinérgico de cada segmento macio é manifestado, e assim sendo, em comparação com um segmento macio formado de apenas um deles, a resistência ao impacto da composição de resina obtida é muito aumentada. Como resultado, quando a composição de resina é usada em um material compósito, tal como um material compósito com fibras de carbono, uma alta compressão depois do impacto (CAI) é apresentada.

Além disso, como a resina de poliamida (a4) fica distribuída uniformemente na composição de resina como uma parte de ilhas, a absorção de umidade da resina de poliamida (a4) pode ser reduzida drasticamente. Como resultado, a deterioração das propriedades mecânicas do material compósito sob condições de alta temperatura e alta umidade, também pode

ser reduzida, o que dificilmente tinha sido conseguido nas técnicas anteriores.

Além disso, a composição de resina obtida usando, como fase de oceano, a resina epóxi tetrafuncional (C) descrita abaixo que pode apresentar resistência térmica, e o componente (D) descrito abaixo que serve como agente de cura, em combinação com o componente (A), tem resistência térmica excelente com melhor resistência ao impacto, como descrito abaixo.

Especificamente, a composição de resina obtida usando os componentes (B) a (D) descritos abaixo, em combinação com o componente de resina epóxi (A), apresenta alta resistência térmica com uma temperatura de transição vítrea (T_g) mais alta do que 150°C . Além disso, um material compósito, para o qual a composição de resina é usada, tem uma compressão após impacto (CAI) maior do que 190 MPa, e também pode reduzir a deterioração das propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade, e a resistência ao cisalhamento intercamada (ILSS) a 70°C depois de permitir que um material compósito com fibras de carbono absorva umidade até a saturação, excede 50 MPa. Conseqüentemente, usando a composição de resina na qual o componente de resina epóxi (A) e os componentes (B) a (D) descritos abaixo, pode-se obter um material compósito que satisfaz alta resistência térmica, alta resistência ao impacto, e melhores propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade, o que dificilmente teria sido conseguido nas técnicas anteriores.

Além disso, usando uma resina de poliamida (a4), uma poliéster-éster-amida representada pela fórmula (II), tendo particularmente baixa absorção de umidade, mesmo sob condições de alta temperatura e alta umidade, as propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade podem ser melhoradas ainda mais.

[Componente (B)]

A resina epóxi bifuncional usada como componente (B) pode ser usada da mesma maneira que várias resinas epóxi exemplificadas acima como componente (a1). Além disso, as resinas epóxi bifuncionais usadas

para o componente (a1) e o componente (B) podem ser iguais ou diferentes entre si.

[Componente (C)]

5 O componente (C) é um componente para melhorar a resistência térmica da composição de resina, e os exemplos representativos da resina epóxi tetrafuncional a serem usados incluem N,N,N',N'-tetraglicidil-amino-difenil-metano, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-(4-amino-fenil)-p-diisopropil-benzeno e 1,1,2,2-(tetraglicidilóxi-fenil)-metano.

[Componente (D)]

10 O componente (D) é um componente que serve como agente de cura, e na qualidade do composto amínico aromático, são usadas aminas aromáticas tais como 4,4'-diaminodifenil-sulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenil-metano, 4,4'-diaminodifeniléter, e bis-(4-aminobenzoato) de trimetileno. Dentre estes, a 4,4'-diaminodifenil-sulfona e a 3,3'-diaminodifenilsulfona são particularmente preferidas do ponto de vista de resistência
15 térmica ou alta disponibilidade.

Composição de Resina

Na presente invenção, a composição de resina para impregnar a fibra reforçadora pode ser preparada misturando, baseado em 20 a 70 partes em peso do componente (A), 10 a 50 partes em peso do componente (B), 15 a 70 partes em peso do componente (C), e o composto amínico aromático até o grau em que o equivalente teórico do composto amínico aromático baseado no grupo epóxi, calculado pela equação (VII) abaixo, fique na faixa de 90 a 175% equivalente. Caso as proporções do componente (A) até
25 o componente (C) estejam dentro destas proporções, pode ser obtido um material compósito que satisfaz alta resistência térmica, alta resistência ao impacto e melhores propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade. Além disso, caso a proporção do componente (D) seja estabelecida em 90% equivalente ou mais, a composição de resina pode ser curada suficientemente, obtendo desta forma propriedades físicas satisfatórias. Contrariamente, caso a proporção do componente (D) seja estabelecida em 175% equivalentes ou menos, a densidade de reticulação pode ficar em
30

uma faixa apropriada, e podem ser obtidas boa resistência térmica e boa resistência a solventes. Mais preferivelmente, a proporção do componente (A) é estabelecida em 30 a 60 partes em peso, e baseado nisto, as proporções do componente (B) e do componente (C) são estabelecidas em 20 a 40 partes em peso e 20 a 60 partes em peso, respectivamente. Além disso, a proporção do componente (D) é mais preferivelmente 100 a 150% do equivalente teórico.

Ainda mais preferivelmente, a proporção do componente (A) é estabelecida em 45 a 55 partes em peso, a proporção do componente (B) é estabelecida em 20 a 35 partes em peso, a proporção do componente (C) é estabelecida em 20 a 35 partes em peso, e a proporção do componente (D) é estabelecida em 35 a 45 partes em peso (100 a 130% do equivalente teórico).

Equação 1

A quantidade teórica do componente D = [Mols totais dos grupos epóxi nos componentes (a1) e (a2) que foram consumidos durante a preparação do componente (A)] – [Mols de OH fenólicos no componente (a3) que foram consumidos durante a preparação do componente (A)] + [Mols totais dos grupos epóxi nos componentes (B) e (C)]

Na composição de resina, outras resinas epóxi (E) podem ser usadas em combinação dentro do objetivo de não romper o equilíbrio entre as propriedades físicas. Na qualidade de outras resinas epóxi, podem ser mencionada, por exemplo, uma resina epóxi do tipo Novolak.

Os exemplos de outras resinas epóxi incluem uma resina epóxi que tem uma amina, tal como triglicidil-p-amino-fenol, triglicidil-m-amino-fenol ou triglicidil-amino-cresol como precursor, vários isômeros deles, e uma resina epóxi do tipo Novolak; uma resina epóxi que tem uma ligação dupla carbono-carbono como precursor, tal como uma resina epóxi alicíclica, e uma resina epóxi que tem e uma resina epóxi que tem um esqueleto poligonal, tal como naftaleno, porém não limitado a ele. Além disso, elas incluem também uma resina epóxi na qual uma parte do grupo epóxi foi modificada com uma resina termoplástica, um elastômero, um isocianato, ou similares.

Além disso, pode ser usada também favoravelmente uma resina à qual foi conferido retardamento de chama por ser modificada com bromo ou similares, mas os exemplos não se limitam a elas.

5 A quantidade do componente (E) a ser usada é, de preferência 20% ou menos dos componentes totais da resina, a saber, a soma dos componentes (A), (B) e (C).

Além disso, na composição de resina, um assim denominado componente elastomérico, tal como um copolímero de butadieno e acrilonitrila que tem grupos carboxílicos em ambas extremidades, ou um componente
10 de resina termoplástica, tal como poliéter-sulfona, polissulfona, polióéter-éter-cetona, poliéter-imida ou poli(butirato de vinila), pode ser usada em combinação, quando desejado. A quantidade destes componentes, a ser usada, pode ser determinada adequadamente, dentro do objetivo de não romper o equilíbrio entre as propriedades físicas. Além disso, sílicas em pó, produtos
15 Aerosil, microbalões, compostos inorgânicos tais como trióxido de antimônio, também podem ser adicionados à composição, quando desejado.

Fibra Reforçadora e Material Intermediário do Compósito

Os exemplos da fibra reforçadora a serem impregnadas com a composição de resina incluem fibra de carbono, fibra de vidro, fibra de aramida, fibra de boro, e fibra de carbureto de silício, e elas podem ser usadas
20 na forma de fibra moída, fibra picada, fibra contínua, várias telas, ou similares. Dentre estas, uma fibra de carbono de alta resistência e alto alongamento que tem uma resistência à tração de 450 MPa ou mais e um alongamento sob tração de 1,7% ou mais, que está na forma de fibra contínua ou várias
25 telas, e usada mais adequadamente.

Um método para impregnar as fibras reforçadoras com a composição de resina não é particularmente limitado, mas podem ser usados métodos convencionais.

Por meio do material intermediário do compósito obtido impregnando as fibras reforçadoras com a composição de resina descrita acima, pode-se produzir um material compósito que satisfaz a todas as propriedades de
30 resistência térmica, resistência ao impacto, e propriedades mecânicas sob

condições de alta temperatura e alta umidade, que tem sido dificilmente conseguido nas técnicas anteriores.

Exemplos

No texto abaixo, a presente invenção será descrita detalhadamente fazendo referência aos exemplos que se seguem.

Os respectivos componentes a serem usados em cada exemplo são os seguintes:

Componentes (a1) e (B)

- Epikote 807 (Ep807): fabricada por Japan Epoxy Resins Co. Ltd., resina epóxi do tipo bisfenol F, peso molecular médio de cerca de 312
- Epikote 828 (Ep828): fabricada por Japan Epoxy Resins Co. Ltd., resina epóxi do tipo bisfenol A, peso molecular médio de cerca de 340
- HP-7200: fabricada por Dainippon Ink & Chemicals Co. Ltd., resina epóxi do tipo dicitlopentadieno

Componente (a2)

- Epikote 630 (Ep630): fabricada por Japan Epoxy Resins Co. Ltd., peso molecular médio de cerca de 318

Componente (a3)

- 4,4'-(p-fenileno-diisopropilideno)-bis-(2,6-xilenol) (peso molecular 402)

Componente (a4)

- TPAE32: Fuji Kasei Co. Ltd., poliéter-esteramida de ácidos graxos poliméricos

Componente (C)

- Epikote 604 (Ep604): fabricada por Japan Epoxy Resins Co. Ltd., TGDDM, peso molecular médio 302

Componente (D)

- DDS: fabricado por Wakayama Seika SeikaCure-S 4,4'-diamino-difenil-sulfona

Outros Componentes

- Aerosil: fabricado por Nippon Aerosil Co. Ltd., A380
- PES: fabricada por Sumitomo Chemical Co. Ltd., PES5003P

Catalisador

- TPP: fabricada por Kishida Chemical Co. Ltd., trifenilfosfina, pureza 99% ou mais

Exemplo 1

5 580 g de Ep807 como componente (a1) e 60 g de TPAE32 como componente (a4) foram misturados, e a mistura foi aquecida a 180°C por 4 horas, para dissolver o componente (a4) no componente (a1). Depois disso, 6 g de Ep630 como componente (a2), 350 g de 4,4'-(p-fenileno-diisopropilideno)-bis-(2,6-xilenol) como componente (a3), e 10 g de trifenilfosfina (TPP, fabricada por Kishida Chemical Co. Ltd.) como catalisador foram adicionados à mistura. A mistura foi aquecida a 100°C por 2 horas, para preparar o componente (A). Nesta hora, a quantidade de grupos hidroxila fenólicos não-reagidos do 4,4'-(p-fenileno-diisopropilideno)-bis-(2,6-xilenol) era de 1% ou menos.

15 Além disso, quanto ao grau de reação do grupo hidroxila fenólico, a intensidade do pico do composto fenólico que não reagiu, intensidade do pico esta que foi detectada pela medição por GPC dos reagentes preliminares (aqui doravante referidos como compostos fenólicos não-reagidos), e uma curva de calibração produzida preliminarmente, plotada para a intensidade do pico e a quantidade do composto fenólico foram usadas para determinar a quantidade de composto fenólico não-reagido. A extensão da reação foi calculada usando a seguinte equação:

Extensão de Não-reação (%) = (Quantidade de compostos fenólicos não-reagidos/Quantidade de composto fenólico usada para a reação) x 100

Condições da medição para GPC são as seguintes:
Instrumento de medição: HLC-8220GPC fabricado por Tosoh Corporation
Coluna: TSK-gel G4000HXL e TKS-gel G2000HXL
Eluente: THF (tetrahidrofurano)

30 Vazão: 1,0 m/min

Dispositivo de detecção: RI

A seguir, 1.000 g do componente (A) obtido, 600 g de Ep807

como componente (B), 500 g de Ep604 como componente (C), e 800 g de DDS como componente (D) foram introduzidos seqüencialmente, e eles foram misturados suficientemente usando amassador de mesa a 60°C até que eles estivessem distribuídos uniformemente, preparando desta forma uma
5 composição de resina. As proporções de mistura de cada um dos componentes estão resumidas na Tabela 1. Além disso, o componente (D) foi misturado de tal modo que o equivalente teórico em relação ao grupo epóxi fosse de 120%.

Depois disso, a composição de resina teve a espuma removida,
10 e esta composição foi ensanduichada entre lâminas de vidro, e curada a 180°C por 2 horas, obtendo desta forma uma lâmina de resina. No caso da resina obtida, as propriedades físicas (resistência, módulo de elasticidade, e alongamento) foram medidas usando um teste de misturação com três pontos, de acordo com JIS K6911. Os resultados estão indicados na Tabela 2.

15 A composição de resina obtida foi aplicada uniformemente sobre um papel sp destacável em uma quantidade de 78 g/m², e depois as fibras de carbono (fabricadas por Mitsubishi Rayon Ltd., Pyrofil MR50A) foram alinhadas de forma unidirecional contra a superfície aplicada, aquecidas, e prensadas para serem impregnadas com a composição de resina, preparando
20 desta forma um *prepreg* unidirecional (material compósito intermediário) que tem um peso de fibra por unidade de área de 145 g/m², e um teor de resina de 35% em peso.

Este *prepreg* foi laminado de forma quase isotrópica até [0°]10 e [+45°/0°/-45°/90°]4S e o laminado foi curado a 180°C por 2 horas, usando
25 uma autoclave para obter um material compósito.

No caso do material compósito obtido, foram medidas a resistência à compressão a 0°, a resistência ao cisalhamento intercamada (ILSS) a 120°C, a resistência ao cisalhamento intercamada (ILSS) a 70°C depois da absorção de umidade até a saturação, e a compressão após impacto (CAI).

30 Similarmente, a composição de resina foi aplicada uniformemente sobre um papel destacável em uma quantidade de 70 g/m² e depois as fibras de carbono (fabricas por Mitsubishi Rayon Ltd., Pyrofil MR50A) foram

dispostas entre dois desses filmes de resina. O sistema foi aquecido e prensado para impregnar as fibras com a composição de resina, preparando desta forma um *prepreg* unidirecional que tem um peso por unidade de área de fibras reforçadoras de 260 g/m^2 , e um teor de resina de 35% em peso. Este *prepreg* foi laminado até $[0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/0^\circ/90^\circ]_2S$ e o laminado foi curado sob a mesma condição descrita acima. A resistência à tração com furo aberto (OHT) do material compósito resultante foi medida. Os resultados estão indicados na Tabela 2.

As propriedades dos materiais compósitos foram medidas pelos métodos que se seguem, e os resultados das medições foram normalizados para um teor volumétrico de fibras de 60%.

(1) Resistência à Compressão a 0°

A resistência à compressão foi determinada por um teste de compressão na direção de 0° , de acordo com ASTM D-695. A resistência à compressão a 0° depois da absorção de umidade foi determinada deixando o material compósito absorver umidade até a saturação, e medindo-a a 70°C .

(2) Resistência ao Cisalhamento Intercamada (ILSS) a 120°C

A resistência ao cisalhamento intercamada foi medida de acordo com JIS K7078 sob uma atmosfera de medição que foi mantida a $120^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ por um forno.

(3) Resistência ao Cisalhamento Intercamada (ILSS) a 70°C depois da Absorção de Umidade até a Saturação

A resistência ao cisalhamento intercamada foi medida sob uma condição de 70°C , de acordo com JIS K7078, deixando o material compósito absorver umidade até a saturação a 70°C , e baixando a temperatura ambiente.

(4) Compressão após Impacto (CAI)

A compressão após impacto foi determinada de acordo com NASA RP 1092, afixando um material compósito que tem uma dimensão de painel de $10,16 \text{ cm} \times 10,16 \text{ cm}$ (4 in x 4 in) sobre uma bancada com um furo de $7,62 \text{ cm} \times 12,70 \text{ cm}$ (3 in x 5 in), largando um peso de 4,9 kg com um bico

de raio de 1,2 cm (0,5 in) sobre o centro do painel para dar um impacto de 680 kg (1.500 lb) por polegada da espessura do painel, e depois submetendo o painel a um teste de compressão.

(5) Resistência à Tração com Furo Aberto (OHT)

- 5 Uma amostra foi cortada até um tamanho de 32 mm de largura e 290 mm de comprimento, e depois um furo de 6,35 mm foi perfurado no centro. A resistência à tração na direção de 0° foi determinada de acordo com ASTM D3039, inserindo a amostra em uma distância entre as marcações de 180 mm a 23°C.

10 Exemplos 2 a 22

- Uma composição de resina foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que as proporções de mistura dos componentes foram mudadas como indicado na Tabela 1. Além disso, usando a composição de resina obtida, uma lâmina da resina e um material compósito foram preparados da mesma maneira que no Exemplo 1. As mesmas medições que no Exemplo 1 foram conduzidas com a lâmina de resina e o material compósito, Os resultados estão indicados na Tabela 2.

- Além disso, em cada exemplo, a quantidade dos grupos hidroxila fenólicos não-reagidos de 4,4'-(p-fenileno-diisopropilideno)-bis-(2,6-xilenol) no componente (A) foi de 1% ou menos. Além disso, o componente (D) foi misturado de tal modo que o equivalente teórico em relação ao grupo epóxi fosse de 120%.

Exemplos 23 e 24

- Uma lâmina de resina e um material compósito foram preparados da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que as proporções de mistura dos componentes foram mudadas como indicado na Tabela 1, e foram usadas as fibras de carbono (fabricadas por Mitsubishi Rayon Ltd., P-yrofil MR50A). As mesmas medições que no Exemplo 1 foram conduzidas com a lâmina de resina e o material compósito.

30 Exemplo 25

- A composição de resina preparada no Exemplo 1 foi aplicada uniformemente sobre um papel destacável revestido na quantidade de 60

g/m², para preparar um filme de resina. Depois, as fibras de carbono alinhadas de forma unidirecional (fabricadas por Mitsubishi Rayon Ltd., Pyrofil MR50A) foram dispostas entre dois desses filmes de resina e o sistema foi aquecido e prensado para impregnar as fibras de carbono com o filme de resina sobre ambos lados, preparando desta forma um *prepreg* unidirecional (material compósito intermediário) que tem um peso por unidade de área de fibras de 260 g/m², para preparar um filme de resina, e este filme de resina foi aderido à superfície do *prepreg*, para preparar um *prepreg* unidirecional (material compósito intermediário) que tem um peso por unidade de área de fibras de 260 g/m², e um teor de resina de 35% em peso. Um material compósito com fibras reforçadoras foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 1, e várias propriedades físicas foram medidas. Os resultados estão indicados na Tabela 2.

Exemplo 26

A composição de resina preparada no Exemplo 13 foi aplicada uniformemente sobre um papel destacável revestido na quantidade de 60 g/m², para preparar um filme de resina. Depois, da mesma maneira que no Exemplo 25, um *prepreg* unidirecional (material compósito intermediário) que tem um peso por unidade de área de fibras de 260 g/m², e um teor de resina de 31,6% em peso foi preparado. Dissolveu-se 4% em peso de uma poliéter-sulfona (fabricada por Sumitomo Chemical Co. Ltd. PES503P) na composição de resina do Exemplo 9, à qual uma poliamida não tinha sido adicionada. Depois, uma composição de resina com 1% em peso de Aerosil foi aplicada sobre a superfície de um papel destacável em uma quantidade de 20 g/m², para preparar um filme de resina. Depois, o filme de resina foi aderido à superfície do *prepreg*, para preparar um *prepreg* unidirecional (material compósito intermediário) que tem um peso por unidade de área de fibras de 260 g/m², e um teor de resina de 35% em peso. Várias propriedades físicas foram conseguidas, como no Exemplo 1. Os resultados estão indicados na Tabela 2.

Exemplos Comparativos 1 e 3

Uma composição de resina foi obtida preparando o componente

(A) da mesma maneira que no Exemplo 1(A), exceto que as proporções de mistura dos componentes foram mudadas como indicado na Tabela 3. Além disso, usando a composição de resina obtida, uma lâmina de resina e um material compósito foram preparados da mesma maneira que no Exemplo 1.

- 5 As mesmas medições que no Exemplo 1 foram conduzidas. Os resultados estão indicados na Tabela 4.

Exemplo Comparativo 2

- 32 g de Ep807 e 6 g de Ep28 do componente (a1), e 10 g de TP AE32 como componente (a4) foram misturados, e a mistura foi aquecida a 180°C por 4 horas, para dissolver o componente (a4) no componente (a1). Depois disso, 250 g de Ep630 como componente (a2) e 350 g de 4,4'-(p-fenileno-diisopropilideno)-bis-(2,6-xilenol) como componente (a3) foram misturados sem aquecer para obter um componente (A). Como a mistura não foi aquecida, a quantidade de grupos hidroxila fenólicos não-reagidos de 4,4'-(p-fenileno-diisopropilideno)-bis-(2,6-xilenol) era de 80%.

- A seguir, uma composição de resina foi preparada da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que o componente (A) obtido foi usado. Além disso, usando a composição de resina obtida, uma lâmina de resina e um material compósito foram preparados, da mesma maneira que no Exemplo 1.

Tabela 1

	Componente A							
	a) Ep807, Partes em peso	a) Ep828, Partes em peso	a) HP720, 0 Partes em peso	a) Ep630, Partes em peso	Composto Fenólico Partes em peso	TPP Partes em peso	TPAE32 Partes em peso	Teor de Poliamida (%)
Exemplo 1	58	0	0	6	35	1	6	6,0%
Exemplo 2	52	6	0	6	35	1	10	9,3%
Exemplo 3	52	0	0	13	35	1	10	8,7%
Exemplo 4	45	0	0	16	35	1	10	9,0%
Exemplo 5	52	0	0	13	35	1	13	11,3%
Exemplo 6	58	0	0	6	35	1	16	13,8%
Exemplo 7	52	0	0	13	35	1	16	13,8%
Exemplo 8	48	0	0	16	35	1	16	13,8%

Tabela 1 -continuação-

	Componente A Partes em peso	Componente B Partes em peso	Componente C Partes em peso	Componente D Partes em peso	Outros componentes	
					Aerosil	PES
Exemplo 1	50	30	25	40	0	0
Exemplo 2	50	30	25	40	0	0
Exemplo 3	50	30	25	40	0	0
Exemplo 4	50	30	25	40	0	0
Exemplo 5	50	30	25	40	0	0
Exemplo 6	50	30	25	40	0	0
Exemplo 7	50	30	25	40	0	0
Exemplo 8	50	30	25	40	0	0

Tabela 1 -continuação-

	Componente A							
	a) Ep807, Par- tes em peso	a) Ep828, Par- tes em peso	a) HP720, 0 Par- tes em peso	a) Ep630, Par- tes em peso	Composto Fenólico Partes em peso	TPP Partes em peso	TPAE32 Par- tes em peso	Teor de Poliamida (%)
Exemplo 9	39	0	0	26	35	1	16	13,8%
Exemplo 10	58	0	0	6	35	1	23	18,3%
Exemplo 11	52	0	0	13	35	1	23	18,3%
Exemplo 12	45	0	0	19	35	1	23	18,3%
Exemplo 13	58	0	0	6	35	1	6	6,0%
Exemplo 14	52	6	0	6	35	1	10	9,3%
Exemplo 15	58	0	0	6	35	1	6	6,0%
Exemplo 16	58	0	0	6	35	1	6	6,0%
Exemplo 17	58	0	0	6	35	1	10	8,7%
Exemplo 18	61	0	0	4	35	1	6	6,0%
Exemplo 19	61	0	0	4	35	1	6	6,0%
Exemplo 20	61	0	0	4	35	1	6	6,0%
Exemplo 21	58	0	0	6	35	1	6	6,0%
Exemplo 22	43	0	15	6	35	1	6	7,0%
Exemplo 23	58	0	0	6	35	1	6	6,0%
Exemplo 24	52	0	0	13	35	1	10	8,7%
Exemplo 26	17	0	0	3	11	0,3	2	5,2%

Tabela 1 -continuação-

	Componente A Partes em peso	Componente B Partes em peso	Componente C Partes em peso	Componente D Partes em peso	Outros componentes	
					Aerosil	PES
Exemplo 9	50	30	25	40	0	0
Exemplo 10	55	30	25	40	0	0
Exemplo 11	55	30	25	40	0	0
Exemplo 12	55	30	25	40	0	0
Exemplo 13	50	30	25	40	2	0
Exemplo 14	50	30	25	40	2	0
Exemplo 15	48	25	30	42	1	0
Exemplo 16	48	25	30	42	2	0
Exemplo 17	49	20	35	42	2	0
Exemplo 18	48	20	35	42	1	0
Exemplo 19	48	20	35	42	2	0
Exemplo 20	49	25	30	42	1	0
Exemplo 21	48	20	35	42	1	0
Exemplo 22	48	30	25	42	0	0
Exemplo 23	48	30	25	42	2	0
Exemplo 24	49	30	25	42	3	0
Exemplo 26	49	30	25	42	2	0,8

Tabela 2

	Propriedade de flexão em três pontos da resina			Resistência térmica	Propriedades Mecânicas do Compósito					
	Resistência (MPa)	Elasticidade (GPa)	Alongamento (%)		G-Tg (°C)	Resistência à Compressão a 0°C		ILSS		CAI
						23°C (MPa)	Absorção de Umidade/70°C (MP a)	Absorção de Umidade a 70°C (MPa)	120°C (MP a)	
Exemplo 1	163	3,32	12% ou mais	166	1450	1206	53	62	203	
Exemplo 2	154	3,18	12% ou mais	168	1553	1235	54	58	220	
Exemplo 3	158	3,16	12% ou mais	172	1560	1228	55	61	213	
Exemplo 4	157	3,21	12% ou mais	175	1540	Não-medida	55	67	204	
Exemplo 5	158	3,25	12% ou mais	172	1603	Não-medida	53	65	214	
Exemplo 6	142	3,01	12% ou mais	169	1553	Não-medida	52	55	213	
Exemplo 7	146	3,04	12% ou mais	173	1552	Não-medida	57	68	204	
Exemplo 8	151	3,10	12% ou mais	172	1676	Não-medida	52	62	211	
Exemplo 9	154	3,19	12% ou mais	182	1701	Não-medida	58	63	203	
Exemplo 10	131	2,99	8,3	169	1450	Não-medida	51	53	224	
Exemplo 11	133	3,04	8,1	175	1458	Não-medida	53	54	212	
Exemplo 12	135	3,07	8,0	178	1543	Não-medida	54	53	206	
Exemplo 13	165	3,35	12% ou mais	167	1510	1202	53	62	203	

Tabela 2 -continuação-

	Propriedade de flexão em três pontos da resina			Resistência térmica	Propriedades Mecânicas do Compósito					
	Resistência (MPa)	Elasticidade (GPa)	Alongamento (%)		G¹-Tg (°C)	Resistência à Compressão a 0°C		ILSS		CAI
						23°C (MPa)	Absorção de Umi- dade/70°C (MPa)	Absorção de Umi- dade a 70°C (MPa)	120°C (MPa)	
Exemplo 14	159	3,21	12% ou mais	169	1567	1220	55	61	205	
Exemplo 15	164	3,40	7,6	176	1593	1216	62	77	199	
Exemplo 16	164	3,40	7,6	176	1624	1347	63	79	204	
Exemplo 17	162	3,46	7,9	182	1646	Não-medida	62	79	193	
Exemplo 18	162	3,45	8,3	182	1696	1221	64	80	204	
Exemplo 19	165	3,46	8,3	185	1684	1199	65	81	195	
Exemplo 20	160	3,36	9,2	175	1588	Não-medida	66	77	219	
Exemplo 21	167	3,46	7,8	180	1635	1344	64	80	191	
Exemplo 22	165	3,43	11,2	171	1574	1301	57	63	192	
Exemplo 23	165	3,47	12% ou mais	167	1588	1179	53	56	197	
Exemplo 24	164	3,45	12% ou mais	164	1468	1166	50	67	198	
Exemplo 25	162	3,40	12% ou mais	165	1626	1289	60	62	221	
Exemplo 26	162	3,40	12% ou mais	167	1610	1204	61	60	217	

Tabela 3

	Componente A							
	a) Ep807, Partes em peso	a)Ep828, Partes em peso	a)HP7200, Partes em peso	b)Ep630, Partes em peso	Composto Fenólico Partes em peso	TPP Partes em peso	TPAE32 Partes em peso	Teor de Poliamida (%)
Compsto do Exemplo 1	32	6	0	25	35	1	0	0,0%
Compsto do Exemplo 2	32	6	0	25	35	0	10	9,4%
Compsto do Exemplo 3	58	0	0	6	35	1	48	32,4%

Tabela 3 -continuação-

	Componente A		Componente B		Componente C		Componente D		Outros componentes	
	Partes em peso		Ep807 Partes em peso		Ep 604, Partes em peso		DDS Partes em peso		Aerosil	
Compsto do Exemplo 1	50		30		25		40		0	
Compsto do Exemplo 2	50		30		25		40		0	
Compsto do Exemplo 3	50		30		25		40		0	

Tabela 4

	Propriedade de flexão em três pontos da resina			Resistência térmica	Propriedades Mecânicas do Compósito				
	Resistência (MPa)	Elasticidade (GPa)	Alongamento (%)		Resistência à Compressão a 0°C		ILSS		CAI (MPa)
					23°C (MPa)	Absorção de Umidade/70°C (MPa)	Absorção de Umidade a 70°C (MPa)	120°C (MP a)	
Compsto do Exemplo 1	171	3,44	12% ou mais	180	1563	1325	64	62	181
Compsto do Exemplo 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compsto do Exemplo 3	138	2,60	12% ou mais	147	1270	Não-conduzida	39	40	222

Em cada um dos exemplos, a composição de resina teve boas propriedades de flexão em três pontos e boa resistência térmica, e as características (tais como resistência à compressão a 0°, propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade (ILSS), e resistência ao

5 impacto (compressão após impacto CAI)) do material compósito excederam os níveis-alvo correspondentes. Como resultado, foi possível satisfazer simultaneamente a todas essas características, o que dificilmente teria sido conseguido nas técnicas anteriores. Neste caso, os níveis-alvo são os seguintes:

- 10 Resistência térmica (Tg): 150°C
 Resistência à compressão a 0°: 1.350 MPa
 Resistência ao cisalhamento intercamada (ILSS) a 120°C: 50 MPa
 Resistência ao cisalhamento intercamada (ILSS) depois da absorção de umidade até a saturação a 70°C: 50 MPa

- 15 Compressão após impacto (CAI): 190 MPa
 Resistência à tração com furo aberto (OHT): 660 MPa

Por outro lado, no caso em que a composição de resina não contém uma resina poliamida (a4) (Exemplo Comparativo 1), a resistência à compressão a 0° e a ILSS foram excelentes, mas a resistência ao impacto

20 foi insuficiente. No caso em que a composição de resina contém uma quantidade excessiva da resina de poliamida (a4) (Exemplo Comparativo 3), a resistência ao impacto foi excelente, mas a resistência térmica foi baixada, e ao mesmo tempo, a resistência ao cisalhamento intercamada (ISS) a 120°C, que é um índice das propriedades mecânicas do material compósito em uma

25 alta temperatura, ficou bem abaixo do nível-alvo. Como resultado, foi impossível satisfazer simultaneamente a todas essas características.

Além disso, durante a preparação do componente (A), no caso em que o aquecimento não foi realizado depois da adição do componente (a3) (Exemplo Comparativo 2), a resina de poliamida (a4) precipitou sobre a superfície do material compósito depois da cura, e a resina da matriz não era

30 uniforme. Conseqüentemente, foi impossível conduzir várias medições neles.

Disponibilidade Industrial

De acordo com a presente invenção, pode-se fornecer um *preg* capaz de produzir um material compósito que satisfaz alta resistência térmica, alta resistência ao impacto, e melhores propriedades mecânicas sob

5 condições de alta temperatura e alta umidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Prepreg que compreende uma composição de resina e fibras reforçadoras, sendo as fibras reforçadoras impregnadas com a composição de resina, e a composição de resina compreendendo:

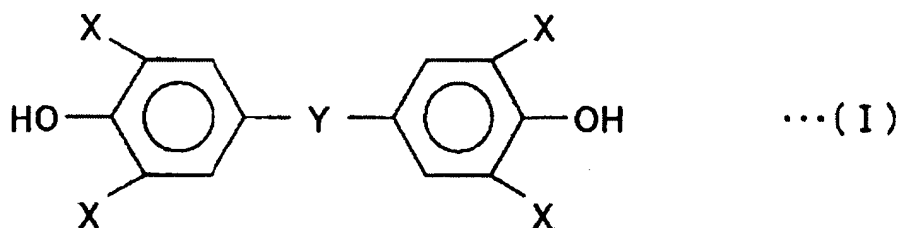
- 5 - um componente de resina epóxi (A) preparado misturando 100 partes em peso no total de uma mistura que compreende 10 a 90 partes em peso de uma resina epóxi bifuncional (a1), 0,5 a 40 partes em peso de uma resina epóxi trifuncional (a2), e 10 a 50 partes em peso de um composto fenólico (a3) representado pela fórmula (I), com 1 a 45 partes em peso de uma
10 resina de poliamida (a4) representada pela fórmula (II) abaixo, componente este no qual 80% ou mais dos grupos hidroxila fenólicos contidos no composto fenólico (a3) foram reagidos;

uma resina epóxi bifuncional (B),

uma resina epóxi tetrafuncional (C),

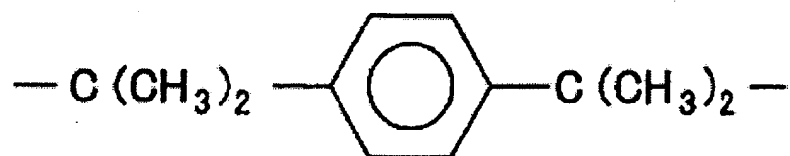
- 15 um composto amínico aromático (D); e

onde a resina epóxi bifuncional (B) está contida até a faixa de 10 a 50 partes em peso, e a resina epóxi tetrafuncional (C) está contida na faixa de 15 a 70 partes em peso, baseado em 20 a 70 partes em peso do componente de resina epóxi (A), e o composto amínico aromático (D) está contido dentro da
20 faixa de tal modo que seu equivalente teórico em relação ao grupo epóxi fique na faixa de 90 a 175%.

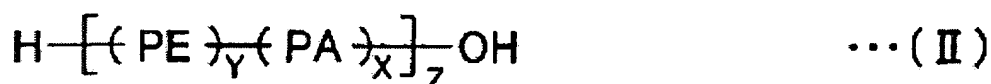


- onde X representa pelo menos um selecionado no grupo que consiste em um átomo de hidrogênio, um grupo alquila que tem 6 ou menos átomos de carbono, e Br; e Y representa pelo menos um selecionado no grupo que
25 consiste em uma ligação direta, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, e um grupo representado pela:

[Fórmula 2]

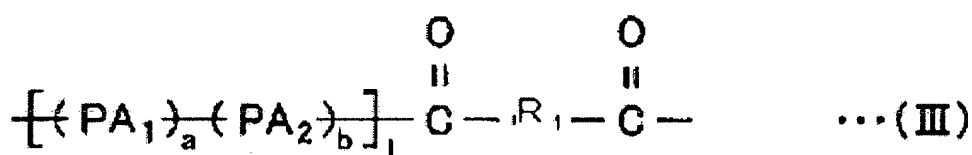


[Fórmula 3]



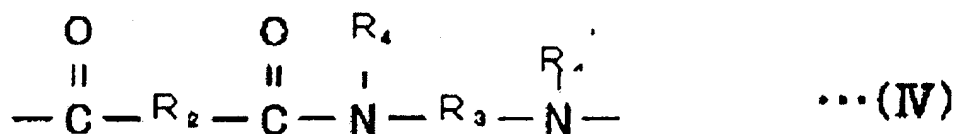
onde X representa um número inteiro entre 1 e 10; Y representa um número inteiro entre 1 e 10, e Z representa um número inteiro entre 1 e 20; PA é representado pela seguinte fórmula (III):

[Fórmula 4]

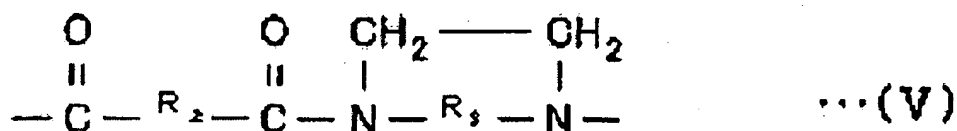


onde "a" representa um número inteiro entre 0 e 2, "b" representa um número inteiro 0 e 2, e "l" representa um número inteiro entre 1 e 10, desde que "a" e "b" não sejam 0 ao mesmo tempo; R₁ é $-(\text{CH}_2)_\alpha$ (onde α é um número inteiro entre 2 e 40); PA₁ e PA₂ são, cada um, independentemente, representados pela fórmula (IV) e/ou fórmula (V) abaixo; e PE é representado pela seguinte fórmula (VI)

[Fórmula 5]

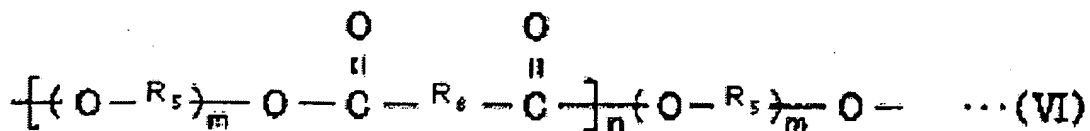


[Fórmula 6]



onde nas fórmulas (IV) e (V), R_2 é $-(CH_2)_\beta$ (onde β é um número inteiro entre 2 e 40); R_3 é $-(CH_2)_d$ (onde d é um número inteiro entre 1 e 6); R_4 e R_4' são, cada um, independentemente H ou CH_3 ;

[Fórmula 7]



- 5 onde "m" e "n" são um número inteiro entre 3 e 20 e um número inteiro entre 1 e 10, respectivamente, e R_5 é $-(CH_2)_e$ (onde "e" é um número inteiro entre 2 e 8); e R_6 é $-(CH_2)_\gamma$ (onde γ é um número inteiro entre 2 e 40).

2. *Prepreg*, de acordo com a reivindicação 1, onde o componente de resina epóxi (A) é preparado preliminarmente misturando e aquecendo a resina epóxi bifuncional (a1) e/ou a resina epóxi trifuncional (a2), e a resina de poliamida (a4), e depois misturando e aquecendo a mistura resultante pelo menos com o composto fenólico (a3).

RESUMO

Patente de Invenção: "**PREPREG**".

A presente invenção refere-se a um *prepreg* capaz de produzir um material compósito que tem alta resistência térmica, alta resistência ao impacto, e melhores propriedades mecânicas sob condições de alta temperatura e alta umidade. Na qualidade da resina da matriz, são usadas uma composição de resina que inclui um componente de resina epóxi específica (A), uma resina epóxi bifuncional específica (B), uma resina epóxi tetrafuncional específica (C), e um composto amínico aromático específico (D) em proporções específicas. Particularmente, na qualidade do componente de resina epóxi (A), usa-se uma obtida misturando e aquecendo uma resina epóxi bifuncional (a1), uma resina epóxi trifuncional (a2), um composto fenólico (a3), e uma resina de poliamida específica (a4) de modo a ser capaz de solucionar os problemas descritos acima.