



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 507**

51 Int. Cl.:
C08G 73/10 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06011232 .3**
96 Fecha de presentación : **31.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1728813**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Composición y prepeg de solución termoendurecible.**

30 Prioridad: **31.05.2005 JP 2005-160585**
01.12.2005 JP 2005-348407
19.04.2006 JP 2006-116076

73 Titular/es: **UBE INDUSTRIES, Ltd.**
1978-96, O-Aza Kogushi
Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.02.2011

72 Inventor/es: **Yamaguchi, Hiroaki y**
Aoki, Fumio

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.02.2011

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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).

SOLICITUD DE PATENTE EUROPEA NO. EP 06 011 232**COMPOSICIÓN Y PREPREG DE SOLUCIÓN TERMOENDURECIBLE****5 Descripción:****CAMPO DE LA INVENCIÓN**

La presente invención se refiere a una composición de solución termoendurecible, un prepreg que utiliza la misma, y un método para fabricar un artículo de resina de poliimida aromática a partir del prepreg. En particular, la invención se refiere a una composición de
10 solución termoendurecible que puede emplearse favorablemente para fabricación de un prepreg y ulteriormente un artículo de resina de poliimida aromática.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Es sabido que un artículo de resina de poliimida aromática exhibe características físicas y químicas muy favorables tales como alta resistencia mecánica, resistencia térmica
15 elevada, y alta resistencia a los compuestos químicos. De acuerdo con ello, la resina de poliimida aromática ha sido muy empleada para fabricación de placas base de dispositivos electrónicos. Las características físicas y químicas favorables de la resina poliimida aromática han recibido recientemente una atención incrementada, y como consecuencia la resina de poliimida aromática ha sido estudiada para uso en la fabricación de diversas unidades
20 constitutivas de aviones y naves espaciales. De hecho, algunos artículos de resina de poliimida aromática se emplean en estos campos técnicos.

Un artículo de poliimida aromática tal como una hoja de poliimida aromática se fabrica generalmente preparando en primer lugar una solución de un ácido poliámico (es decir, ácido poliamídico) por la reacción entre un derivado de ácido aromático tetracarboxílico y
25 una diamina aromática en un disolvente, extendiendo la solución de ácido poliámico sobre un soporte temporal para preparar una hoja de ácido poliámico, y calentando finalmente la hoja de ácido poliámico para formar la hoja de poliimida por secado y reacción de ciclación.

Un artículo de poliimida aromática que tiene gran espesor o un artículo de poliimida aromática de forma distinta a una hoja se fabrica por regla general utilizando una pluralidad
30 de prepregs. Una pluralidad de los prepregs se estratifican unos sobre otros y se calientan luego a presión para dar un artículo de poliimida aromática. El prepreg se prepara por impregnación de una matriz de hoja de una fibra reforzante con una composición de solución de polímero termoendurecible.

La publicación japonesa PCT 2002-511902 describe un método de preparación de un
35 prepreg a partir de una solución precursora de poliimida que tiene una concentración de sólidos de 50 a 80% en peso, una concentración de materias volátiles no mayor que 35% en peso, y una viscosidad Brookfield de 4000 a 10.000 cP. La solución típica precursora de

poliimida se prepara a partir de dianhídrido oxidiftálico, ácido ftálico y 3,4'-oxidianilina. El disolvente de la solución es típicamente una mixtura de N-metil-2-pirrolidona y etanol.

La Publicación de Patente Provisional Japonesa 2000-219741 A describe una solución oligómera de imida modificada terminal (composición de solución termoendurecible) que se obtiene por la reacción de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico con un compuesto de diamina aromática y anhídrido 4-(2-feniletinil)ftálico, y describe adicionalmente que la composición de la solución puede emplearse para la fabricación de un prepreg y ulteriormente un artículo de poliimida aromática (es decir, un artículo curado). La publicación describe una lista de disolventes que pueden emplearse para la preparación de la composición de solución que incluye N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, y N-caprolactama.

La Publicación de Patente Provisional Japonesa 2004-331801 A describe que puede emplearse dianhídrido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico para la preparación de una poliimida aromática como el compuesto de ácido tetracarboxílico aromático, y describe adicionalmente que el dianhídrido se hace reaccionar con un compuesto de diamina aromática en presencia de un agente de reticulación reactivo para dar un oligómero de ácido poliámico.

La composición de solución termoendurecible que comprende la solución de oligómero de imida modificada terminal preparada por la reacción de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico con un compuesto de diamina aromática y anhídrido 4-(2-feniletinil)ftálico en un disolvente es valiosa para preparar un artículo de poliimida aromática (es decir, un artículo curado) que tiene propiedades físicas y químicas excelentes. Sin embargo, todos los disolventes descritos en la publicación como disolventes que pueden emplearse para la preparación de la imida, es decir, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, y N-caprolactama, tienen un punto de ebullición elevado. Por consiguiente, la eliminación del disolvente de la composición de solución por evaporación requiere altas temperaturas y periodos de tiempo largos. Estas condiciones de evaporación no son favorables desde el punto de vista de la preparación industrial.

SUMARIO DE LA INVENCION

De acuerdo con ello, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de solución termoendurecible que se elimina fácilmente por destilación en el proceso de preparación de un prepreg para el uso de fabricación de un artículo de poliimida aromática (es decir, un artículo curado) y ulteriormente en el proceso de la fabricación del artículo curado y que, además, se manipula fácilmente en el proceso industrial.

Otro objeto de la invención es proporcionar un prepreg que puede emplearse favorablemente para la fabricación de un artículo de poliimida aromática (es decir, un artículo curado) por calentamiento a presión desde los puntos de vista de que el disolvente utilizado,

así como el agua y alcohol que se obtienen como subproductos en estos procesos se separan fácilmente por evaporación.

Los autores de la presente invención han observado y estudiado la composición de la solución termoendurecible descrita en la Publicación de Patente Provisional Japonesa 2000-219741 A. Como resultado de los estudios, han descubierto que cuando se disuelven di-
5 anhídrido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y anhídrido 4-(2-feniletinil)ftálico en un alcohol alifático inferior tal como metanol o etanol y se calientan, se producen un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico, los dos cuales son solubles en el alcohol empleado, y que
10 una composición de solución que comprende la solución resultante y un compuesto de diamina aromática exhibe una viscosidad estable en solución. Los autores de la invención han descubierto adicionalmente que la composición de solución resultante puede emplearse favorablemente para preparar un prepreg y adicionalmente que el prepreg se convierte fácilmente en un artículo de poliimida curado. El alcohol alifático inferior empleado como
15 disolvente de la composición de solución termoendurecible es ventajoso en el sentido que su punto de ebullición es bajo, es decir que se elimina fácilmente por evaporación, que se manipula fácilmente, y que el coste es bajo. De acuerdo con ello, el uso del alcohol alifático inferior como el disolvente de la composición de solución termoendurecible es muy ventajoso, particularmente desde el punto de vista de la preparación industrial de la composición de
20 la solución termoendurecible y el prepreg.

La presente invención reside en una composición de solución termoendurecible que comprende un compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico que contiene al menos 15% molar de un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, un compuesto de
25 diamina aromática en una cantidad molar mayor que una cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, un alquiléster alifático parcial inferior de un compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico en una cantidad molar tanto como 1,8-2,2 veces una cantidad molar correspondiente a una diferencia entre la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, y un disolvente orgánico que comprende un alcohol alifático inferior.
30

El alcohol alifático inferior empleado en la invención incluye un alcohol alifático monovalente que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de los alcoholes alifáticos inferiores incluyen metanol y etanol. El alquiléster alifático inferior incluye un éster con un alcohol alquílico alifático monovalente que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos
35 representativos incluyen metil-éster y etil-éster. El alquiléster alifático parcial inferior significa que 1 a 3 grupos carboxilo (generalmente dos grupos carboxilo) del ácido bifeniltetracarboxílico forman enlaces éster con el alcohol alifático inferior, y que un grupo carboxilo del ácido 4-(2-feniletinil)ftálico forma un enlace éster con el alcohol alifático inferior.

La presente invención reside adicionalmente en una composición de solución termoendurecible que comprende un compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico que contiene al menos 15% molar de un metil-éster parcial de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o un metil-éster parcial de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico. un compuesto de diamina aromá-

5 tica en una cantidad molar mayor que una cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, un metil-éster parcial de un compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico en una cantidad molar tanto como 1,8-2,2 veces una cantidad molar correspondiente a una diferencia entre la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, y un disolvente orgánico que comprende etanol.

10 Las realizaciones preferidas de las composiciones de solución termoendurecible de la invención se indican a continuación.

(1) El alcohol alifático inferior es metanol, etanol, o una mezcla de estos alcoholes.

(2) El alquiléster alifático inferior es metil-éster, etil-éster, o una mezcla de metil-éster y etil-éster.

15 (3) La cantidad molar de alquiléster alifático parcial inferior del compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico es tanto como 1,95-2,05 veces una cantidad molar correspondiente a la diferencia de la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico.

(4) una cantidad total del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, el compuesto de poliimida aromática, y el compuesto de ácido 2-(2-feniletinil)ftálico está comprendida en el

20 intervalo de 30 a 80% en peso, referida a la cantidad de la composición de solución.

(5) El compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico comprende al menos 50% molar de compuesto de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico que comprende un alquiléster alifático parcial inferior de compuesto de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico.

25 (6) El compuesto de diamina aromática comprende al menos 50% molar de una diamina aromática que tiene un anillo aromático en una estructura molecular de la misma.

(7) El compuesto de diamina aromática comprende p-fenileno-diamina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, o una mixtura de los mismos.

(8) Está contenido un compuesto de imidazol.

30 La presente invención reside adicionalmente en una composición termoendurecible en polvo que comprende un compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico que contiene al menos 15% molar de un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, un compuesto de diamina aromática en una cantidad molar mayor

35 que la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, y un alquiléster alifático parcial inferior de compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico en una cantidad molar tanto como 1,8-2,2 veces una cantidad molar correspondiente a una diferencia entre la cantidad

molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico.

En la composición termoendurecible en polvo arriba mencionada, el alquiléster parcial inferior es preferiblemente un metiléster parcial.

5 La presente invención reside adicionalmente en un prepreg que comprende una matriz de hoja de una fibra reforzante impregnada con la composición de solución termoendurecible de la invención.

La presente invención reside adicionalmente en un método de fabricación de un artículo de resina que comprende estratificar un número plural de los prepregs de la invención
10 unos sobre otros y calentar a presión el estratificado resultante.

La composición de solución termoendurecible de la invención exhibe una alta estabilidad de solución sin tener en cuenta que se utilice o no un disolvente fácilmente volátil. Por tanto, el disolvente se elimina fácilmente por evaporación y se manipula fácilmente cuando se prepara un prepreg utilizando la composición de solución. Dicho de otro modo, dado que
15 el alcohol alifático inferior empleado como disolvente tiene un punto de ebullición bajo, la eliminación de disolvente así como del agua y los compuestos formados como subproducto se eliminan fácilmente por destilación en los procedimientos del prepreg y el artículo de poliimida curado.

Particularmente, cuando los componentes ácidos de la composición de la solución termoendurecible se encuentran en forma de ésteres metílicos, el prepreg resultante proporciona fácilmente un artículo de poliimida curado que tiene una forma deseada dado que el prepreg preparado utilizando la composición de solución termoendurecible que comprende los ésteres metílicos apenas se deforma en su procedimiento de preparación y exhibe una moldeabilidad satisfactoria.

25 Adicionalmente, cuando el disolvente de la composición de solución termoendurecible es etanol, la atmósfera ambiental formada en el proceso de preparación del prepreg y ulteriormente en el proceso del artículo de poliimida curado empeora menos, en comparación con el uso de metanol como disolvente. De acuerdo con ello, es muy preferido que los componentes ácidos de la composición de solución termoendurecible se encuentren en forma
30 de metil-ésteres y adicionalmente que el disolvente sea etanol.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Fig. 1 es un gráfico que muestra los resultados de las medidas de viscoelasticidad dinámica (indicando relaciones entre temperatura y viscosidad compleja).

Fig. 2 es un espectro ^1H -NMR de la composición de solución termoendurecible del
35 Ejemplo 10(1).

Fig. 3 es un espectro ^1H -NMR de la composición de solución termoendurecible del Ejemplo 15(1).

Fig. 4 ilustra un ejemplo para el procedimiento de fabricación de un artículo curado a partir de un prepreg.

Fig. 5 ilustra un patrón de calentamiento escalonado empleado en el procedimiento de fabricación de un artículo curado a partir de un prepreg a vacío que se realiza modifican-
do la temperatura de calentamiento y el grado de vacío.

Fig. 6 ilustra un patrón de vacío escalonado empleado en el procedimiento de fabricación de un artículo curado a partir de un prepreg a vacío que se realiza variando la temperatura y el grado de vacío.

Fig. 7 ilustra un patrón de presión escalonado empleado en el procedimiento de fabricación de un artículo curado a partir de un prepreg a vacío que se realiza modificando la temperatura de calentamiento y el grado de vacío.

Fig. 8 ilustra otro patrón de calentamiento escalonado empleado en el procedimiento de fabricación de un artículo curado a partir de un prepreg a vacío que se realiza modificando la temperatura de calentamiento y el grado de vacío.

Fig. 9 ilustra otro patrón de vacío escalonado empleado en el procedimiento de fabricación de un artículo curado a partir de un prepreg a vacío que se realiza variando la temperatura de calentamiento y el grado de vacío.

Fig. 10 ilustra otro patrón de presión escalonado empleado en el procedimiento de fabricación de un artículo curado a partir de un prepreg a vacío que se realiza modificando la temperatura de calentamiento y el grado de vacío.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los compuestos monómeros requeridos para la preparación de la composición de solución termoendurecible de la invención se describen a continuación:

(1) un compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico que contiene al menos 15% molar de un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico;

(2) un compuesto de diamina aromática en una cantidad molar mayor que una cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico; y

(3) un alquiléster alifático parcial inferior de un compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico (una porción menor que 50% molar puede no encontrarse en la forma del alquiléster) en una cantidad molar tanto como 1,8-2,2 veces una cantidad molar correspondiente a la diferencia entre la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico.

El compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico contiene al menos 15% molar (preferiblemente, al menos 30% molar, más preferiblemente, al menos 50% molar, muy preferiblemente al menos 80% molar) de un alquiléster alifático parcial de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o un alquiléster alifático parcial de ácido 2,2',3,3'-

bifeniltetracarboxílico. Más preferiblemente, el compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico comprende un alquiléster alifático parcial de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico.

El alquiléster alifático parcial de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico puede prepararse poniendo dianhídrido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico en un alcohol alifático inferior y calentando la mixtura resultante para formar una solución. El calentamiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre 40°C y la temperatura de ebullición del alcohol, a reflujo. El dianhídrido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico se conoce como el compuesto de partida para la preparación de una resina de poliimida aromática. El alquiléster alifático parcial del ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico se puede preparar poniendo dianhídrido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico en un alcohol alifático inferior y calentando la mixtura resultante para dar una solución. El dianhídrido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico se describe en detalle en la Publicación de Patente Provisional Japonesa 2004-331801 A, mencionada anteriormente.

En la composición de la solución termoendurecible, una porción (no mayor que 10% molar) del alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o una porción (no mayor que 10% molar) del alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico puede reemplazarse con un alquiléster alifático parcial inferior de otro ácido tetracarboxílico. Ejemplos de los alquilésteres alifáticos parciales inferiores de otros ácidos tetracarboxílicos incluyen un alquiléster alifático parcial inferior del compuesto ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, un alquiléster alifático parcial inferior de un compuesto de ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, un alquiléster alifático parcial inferior de un compuesto de ácido piromelítico, y un alquiléster alifático parcial inferior de bis(3,4-dicarboxidifenil)éter.

Ejemplos de los compuestos de diamina aromática incluyen p-fenileno-diamina, m-fenileno-diamina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, y sus mixturas. Pueden emplearse también compuestos diamínicos aromáticos que se sabe son utilizados para la preparación de resinas de poliimida aromáticas. Estos compuestos diamínicos aromáticos se describen en detalle en la Publicación de Patente Provisional Japonesa 2000-219741 A, mencionada anteriormente. Compuestos diamínicos aromáticos muy preferidos son p-fenileno-diamina y una mixtura de p-fenileno-diamina y 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, que son ventajosos en la preparación de una película de composición de solución termoendurecible que tiene una estabilidad de forma satisfactoria.

Los compuestos de diamina aromática se emplean en una cantidad molar mayor que la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico. Por ejemplo, el compuesto de diamina aromática se emplea en una cantidad de 1,1 a 2,0 moles, preferiblemente 1,15 a 1,30 moles, por mol del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico.

Cuando una mixtura de p-fenileno-diamina y 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno se utiliza como el compuesto de diamina aromática, la mixtura se emplea preferiblemente en una

cantidad de 1,15 a 1,30 moles por mol del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, y la p-fenileno-diamina se emplea preferiblemente en una cantidad de 50 a 70% molar referida a la cantidad total de la p-fenileno-diamina y 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, por lo que el artículo de poliimida curado resultante puede exhibir una resistencia térmica suficiente y características de moldeo satisfactorias.

La composición de solución termoendurecible de la invención comprende adicionalmente un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico en una cantidad molar tanto como 1,8-2,2 veces, preferiblemente tanto como 1,95-2,05 veces, una cantidad molar correspondiente a la diferencia entre la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico.

La composición de solución termoendurecible de la invención comprende adicionalmente un disolvente orgánico que comprende un alcohol alifático inferior (alcohol alifático monovalente que tiene 1 a 6 átomos de carbono) como componente principal. Se prefieren metanol y etanol. Puede emplearse una mixtura de alcoholes alifáticos inferiores. No obstante, si se utiliza la mixtura, la mixtura contiene preferiblemente al menos 50% en volumen, más preferiblemente al menos 80% en volumen, de metanol o etanol. Pueden emplearse también otros disolventes de punto de ebullición bajo en combinación con el alcohol alifático inferior. Sin embargo, los otros disolventes de punto de ebullición bajo en la combinación se encuentran preferiblemente en una cantidad de 30% en volumen o menor.

La composición de solución termoendurecible de la invención puede prepararse fácilmente por el paso que comprende los tres pasos siguientes:

(1) poner un compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico que contiene al menos 15% molar de dianhídrido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o dianhídrido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, y dianhídrido 4-(2-feniletinil)ftálico en un disolvente orgánico que comprende un alcohol alifático inferior, para formar una suspensión;

(2) calentar la suspensión para dar una solución en la cual están disueltos un alquiléster alifático inferior del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico y un alquiléster alifático inferior de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico;

y

(3) mezclar un compuesto de diamina aromática con la solución obtenida anteriormente en (2).

Se ha observado que una composición de solución termoendurecible comprende metil-ésteres del compuesto de ácido bifenil-tetracarboxílico y ácido 4-(2-feniletinil)ftálico, un prepreg preparado a partir de la composición de solución exhibe una estabilidad de forma satisfactoria en el procedimiento de fabricación de un artículo de poliimida curado bajo presión a temperatura elevada. De acuerdo con ello, los alquilésteres alifáticos inferiores en la composición de solución termoendurecible son preferiblemente metil-ésteres. No obstante, en el caso de que deba evitarse la contaminación ambiental causada por la evaporación de

metanol en la fabricación de un artículo de poliimida aromática a partir del prepreg, el metanol libre puede eliminarse del prepreg por el método siguiente:

preparación en primer lugar de una composición de solución termoendurecible utilizando metanol;

5 secado de la composición de solución metanólica termoendurecible preparada para dar una composición termoendurecible en polvo;

disolución en etanol de la composición termoendurecible en polvo, para dar una composición de solución etanólica termoendurecible; y

10 preparación de un prepreg a partir de la composición de solución etanólica termoendurecible.

En el método arriba indicado, la composición termoendurecible en polvo se prepara preferiblemente por calentamiento de la composición de solución metanólica termoendurecible a una temperatura no mayor que 60°C. La composición termoendurecible en polvo puede contener una pequeña cantidad de metanol.

15 El prepreg contiene preferiblemente un componente volátil que incluye un alcohol alifático inferior en una cantidad de 18 a 25% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 20 a 22% en peso.

La composición de solución termoendurecible de la invención contiene adicionalmente de modo preferible un compuesto de imidazol en una cantidad de 0,01 a 3% en peso, referida al volumen total de los compuestos reactivos (es decir, compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico, y compuesto de diamina aromática). En la preparación de la composición de solución termoendurecible, el compuesto de imidazol sirve para acelerar la disolución de los componentes ácidos incorporados, de tal modo que la disolución pueda completarse dentro de un periodo de tiempo breve. Adicionalmente, el compuesto de imidazol sirve para acelerar el termoendurecimiento del prepreg en el procedimiento en que el prepreg se calienta a presión para fabricar un artículo de poliimida curado. No existe limitación específica alguna con respecto a los compuestos de imidazol. Ejemplos de los compuestos de imidazol incluyen catalizadores de imidazol conocidos tales como 2-metilimidazol y 1,2-dimetilimidazol.

25 En la composición de solución termoendurecible de la invención, la cantidad total de los compuestos reactivos mencionados anteriormente (es decir, compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico y compuesto de diamina aromática) preferiblemente es 30 a 80% en peso, más preferiblemente 35 a 75% en peso, más preferiblemente 40 a 75% en peso, y muy preferiblemente 45 a 75% en peso.

35 Un prepreg se prepara por impregnación de una hoja matriz de fibras de alta resistencia con la composición de solución termoendurecible de la invención y calentamiento de la hoja matriz impregnada para eliminar una porción del disolvente por evaporación.

El prepreg debería contener una cantidad apropiada de un componente volátil y una cantidad apropiada de un componente de resina a fin de que el mismo pueda manipularse fácilmente durante la fabricación del artículo de poliimida curado. Las características de manipulación incluyen susceptibilidad de drapeado y pegajosidad. De acuerdo con ello, la
5 hoja matriz puede impregnarse con la composición de solución termoendurecible por método de inmersión o método de colada, y calentarse luego en un horno de aire seco para eliminar un componente volátil excesivo, a fin de preparar un prepreg apropiado que tenga un contenido de resina (Rc) de 35 a 55% en peso y un contenido volátil (Vc) de 10 a 25% en peso. El procedimiento de calentamiento se lleva a cabo generalmente a una temperatura
10 comprendida en el intervalo de 40 a 150°C, durante 0,5 a 30 minutos.

La hoja matriz comprende fibras de alta resistencia conocidas tales como fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de vidrio, y fibras cerámicas tales como fibras de dióxido de titanio.

El prepreg de la invención puede calentarse para dar un artículo de poliimida curado
15 que tiene Tg mayor que 300°C (o que no exhibe Tg alguna a temperaturas de 300°C o inferiores).

El prepreg se encuentra preferiblemente en la forma de una bobina y se recubre preferiblemente por ambas superficies con una hoja de recubrimiento tal como una hoja de poli(tereftalato de etileno) y una hoja de papel para su almacenamiento y transporte.

El prepreg puede procesarse para dar un artículo de resina curado por una diversidad de métodos conocidos. Por ejemplo, se corta una bobina de prepreg para dar hojas plurales que tengan el tamaño deseado. Las hojas plurales de prepreg (por ejemplo, desde varias
20 hojas hasta más de un centenar de hojas) se estratifican unas sobre otras, y el estratificado de prepreg formado se calienta a presión mediante una prensa caliente. En el procedimiento de calentamiento a presión, la composición termoendurecible da un artículo de poliimida aromática por reacción de imidación térmica y reacción de curado.
25

Por ejemplo, el estratificado de prepregs se calienta a presión de la manera que se ilustra en Fig. 4. Con mayor detalle, el estratificado de prepregs 11 se coloca entre un par de hojas permeables al aire (tales como hojas de poli(tereftalato de etileno) y hojas de vidrio)
30 12a, 12b. Sobre cada una de las hojas permeables al aire 12a, 12b se coloca una película de separación 13a, 13b. El estratificado así preparado se coloca entre un par de telas no tejidas termorresistentes (materiales de esponja) 14a, 14b, y se encierra luego en una bolsa termorresistente 15. La bolsa termorresistente 15 se sella luego en el extremo abierto 16, por ejemplo, por termosellado. El espacio interior de la bolsa 15 se evacua por extracción
35 del aire a través del tubo de evacuación 17 mediante una bomba de vacío, mientras que el estratificado encerrado se calienta a presión. En el procedimiento de evacuación y calentamiento a presión, se prefiere variar el grado de vacío y la temperatura de acuerdo con los patrones ilustrados en las Figuras 5 a 10.

La presente invención se describe adicionalmente por los ejemplos no limitantes siguientes.

En los ejemplos siguientes, los valores medidos y los valores calculados se obtienen de la manera siguiente.

5 (1) Contenido total de componentes reactivos en solución

Contenido total de componentes reactivos (%) = $100 \times \frac{\text{cantidades (g) de los componentes reactivos empleados}}{\text{cantidades (g) de los componentes reactivos empleados} + \text{cantidad (g) l disolvente}}$

(2) Viscosidad de la solución

10 La viscosidad en solución se determina a 25°C por medio de un viscosímetro tipo E (disponible de Tokyo Measuring Apparatus Co., Ltd.).

(3) Temperatura de transición vítrea (Tg) del artículo de resina curado.

Para la medida, el artículo de resina curado se calienta en nitrógeno gaseoso por medio de SSC5200-DSC-3200 (disponible de Seiko-Instrument Co., Ltd.) a una tasa de
15 aumento de la temperatura de 20°C/min.

(4) Coeficiente de expansión lineal del artículo de resina curado

Para la medida, el artículo de resina curado se calienta desde 50°C a 250°C en una atmósfera de nitrógeno por medio de TMA-50 (disponible de Shimazu Seisakusho Co., Ltd.) a una tasa de aumento de temperatura de 5°C/min.

20 (5) Contenido volátil (Vc) y contenido de resina (Rc)

$Vc (\%) = 100 \times \frac{\text{cantidad (g) de prepreg sin curar} - \text{cantidad (g) del prepreg después de calentamiento a } 370^{\circ}\text{C durante una hora}}{\text{cantidad (g) de prepreg sin curar}}$

$Rc (\%) = 100 \times \frac{\text{cantidad (g) de prepreg después de calentamiento a } 370^{\circ}\text{C durante una hora} - \text{cantidad (g) de hojas de matriz}}{\text{cantidad (g) de prepreg después de calentamiento a } 370^{\circ}\text{C durante una hora}}$
25

(6) Viscosidad compleja del prepreg

Se mide una viscoelasticidad dinámica en una atmósfera de nitrógeno por medio de un viscoelastómetro dinámico en fusión (disponible de T.A. Instrument Japan Co., Ltd.) a una tasa de aumento de temperatura de 2°C/min.

30 (7) Temperatura de descomposición térmica del artículo de resina

El artículo de resina tratado térmicamente se calienta en TG/DTA 6300 (disponible de S.I.I. Nanotechnology Co., Ltd) a una tasa de aumento de temperatura de 5°C/min. La temperatura a la cual se observa una pérdida de peso de 5% en peso se registra como la temperatura de descomposición térmica.

35 (8) Determinación del espectro $^1\text{H-NMR}$

El espectro $^1\text{H-NMR}$ se midió a una frecuencia de resonancia de 400 MHz en metanol deuterado por medio de un espectrómetro magnético nuclear tipo EX-400, FT-NMR (disponible de JEOL, Ltd.).

En los ejemplos que siguen, se emplearon los componentes monómeros siguientes (es decir, componentes reactivos):

a-BPDA: dianhídrido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico

s-BPDA: dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico

5 PEPA: anhídrido 4-(2-feniletinil)ftálico

TPE-R: 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno

PPD: p-fenileno-diamina

MPD: m-fenilenodiamina

[Ejemplo 1]

10 (1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

En un matraz separable de 100 ml de capacidad con 4 bocas equipado con agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno se pusieron 11,77 g (0,0400 moles) de a-BPDA, 4,97 g (0,0200 moles) de PEPA, y 13,54 g de etanol en una corriente de nitrógeno gaseoso. La mixtura resultante se agitó a reflujo durante 5 horas para dar una solución homogénea. La solución se enfrió luego a la temperatura ambiente. Se añadieron a la solución bajo agitación 6,58 g (0,025 moles) de TPE-R y 2,97 g (0,0275 moles) de PPD. La mixtura resultante se calentó a 60°C durante 60 minutos para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible).

La solución homogénea se extendió sobre una película de poliimida (Upilex 125S, disponible de Ube Industries, Ltd.) y se trató sucesivamente a 80°C durante 30 minutos, 135°C durante 30 minutos, 180°C durante 30 minutos, 250°C durante 30 minutos, 300°C durante 30 minutos, y 370°C durante 60 minutos, a fin de dar una película de resina clara que tenía un espesor de aproximadamente 0,1 mm.

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

La solución homogénea arriba mencionada (composición de solución termoendurecible) se extendió sobre una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) para formar una película de solución. Se colocó sobre la película de solución una tela de fibra de carbono (FAW 198 g/m², tela lisa, T300-3K, disponible de Toray Corp.) que tenía dimensiones de 80 mm x 100 mm. El estratificado así preparado se colocó sobre una plancha caliente calentada a 40°C en tales condiciones que la película de PET estaba en contacto con la plancha caliente. En la plancha caliente, la superficie superior de la tela de fibra de carbono se prensó ligeramente sobre la película de PET de tal modo que la tela pudiera impregnarse con la solución. Subsiguientemente, la tela de carbono impregnada con la solución se separó de la película de PET, y se secó manteniéndola suspendida durante 3 minutos en un horno de aire caliente calentado a 100°C. La tela de carbono seca se retiró del horno, se puso entre un par de películas de PET (espesor: 25 µm), y se prensó a una presión de 0,1

MPa durante un minuto por medio de una prensa caliente calentada a 80°C. De este modo se obtuvo un prepreg.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

El prepreg se calentó sucesivamente a 135°C durante 30 minutos, 180°C durante 30 min, 250°C durante 30 min, 300°C durante 30 min, y 370°C durante 60 min, para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores de Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 2]

(1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(1) excepto que TPE-R, PPD y etanol se utilizaron en cantidades de 4,39 g (0,0150 moles), 3,78 g (0,0350 moles), y 11,72 g, respectivamente, para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible). Posteriormente, se procesó la solución homogénea del mismo modo que en el Ejemplo 1-(1) para dar una película de resina clara (espesor: aproximadamente 0,1 mm).

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(2) utilizando la solución homogénea preparada anteriormente en (1), para preparar un prepreg.

El prepreg se sometió a medida de la viscoelasticidad dinámica. La viscoelasticidad medida se muestra en Fig. 1.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores de Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 3]

(1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(1) excepto que a-BPDA, s-BPDA, PEPA y etanol se utilizaron en cantidades de 5,89 g (0,0200 moles), 5,98 g (0,0200 moles), 4,97 g (0,0200 moles), y 12,37 g, respectivamente, para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible). Adicionalmente, se procesó la solución homogénea del mismo modo que en el Ejemplo 1-(1), para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(2) utilizando la solución homogénea preparada anteriormente en (1), para preparar un prepreg.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 4]

(1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(1) excepto que a-BPDA, s-BPDA, PEPA y etanol se utilizaron en cantidades de 3,53 g (0,0120 moles), 8,24 g (0,0280 moles), 4,97 g (0,0200 moles), y 11,27 g, respectivamente, para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible). Posteriormente, se procesó la solución homogénea de la misma manera que en el Ejemplo 1-(1) para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(2) utilizando la solución homogénea preparada en (1) anterior, para preparar un prepreg.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores de Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 5]

(1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(1) excepto que se utilizaron TPE-R, MPD (en lugar de PPD) y etanol en cantidades de 2,07 g (0,0070 moles), 4,66 g (0,0430 moles), y 12,64 g, respectivamente, para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible). Adicionalmente, se procesó la solución homogénea del mismo modo que en el Ejemplo 1-(1), para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(2) utilizando la solución homogénea preparada anteriormente en (1), para preparar un prepreg.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

En este ejemplo, se fabricó ulteriormente la hoja de resina curada siguiente.

(4) Fabricación de la hoja de resina curada

Una tela de fibra de carbono (FAW 198 g/m², tela lisa, T300-3K, disponible de Toray Corp.) se introdujo en un horno de aire seco purgado con nitrógeno gaseoso y se calentó a 350°C durante 30 minutos. Por medida de la pérdida de peso de la tela de fibra de carbono después del tratamiento térmico, se confirmó que se había eliminado 0,7% de un agente de encolado.

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 5-(2) y 5-(3) utilizando la tela de fibra de carbono tratada térmicamente y la solución homogénea del Ejemplo 5-(1), para preparar un prepreg y fabricar luego una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. El valor Vc determinado era 15% en peso, y el valor Rc era 39% en peso.

(5) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 5-(2) y 5-(3) utilizando la tela de fibra Tirano (tela de fibra de dióxido de titanio, FAW 328 g/m², tela lisa, TM-S17E08PX, disponible de Ube Industries, Ltd.) y la solución homogénea del Ejemplo 5-(1), para preparar un prepreg y fabricar luego una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. El valor Vc determinado era 16% en peso, y el valor Rc era 39% en peso.

(6) Fabricación de la hoja de resina curada

Se diluyeron diez g (10 g) de la solución homogénea preparada en el Ejemplo 5-(1) con 2,5 g de metil-etil-cetona. La solución resultante era una solución homogénea.

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 5-(2) y 5-(3) utilizando la solución homogénea arriba mencionada, para preparar un prepreg y fabricar luego una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. El valor Vc determinado era 15% en peso, y el valor Rc era 39% en peso.

[Ejemplo 6]

5 (1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(1) utilizando 11,06 g (0,0376 moles) de a-BPDA, 16,55 g (0,0667 moles) de PEPA, 10,38 g (0,0355 moles) de TPE-R, 3,84 g (0,0355 moles) de MPD y 17,9 g de etanol, para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible). Adicionalmente, se procesó la solución homogénea de la misma manera que en el Ejemplo 1-(1) para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

15 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(2) utilizando la solución homogénea preparada anteriormente en (1), para preparar un prepreg.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

20 Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 7]

(1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

25 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(1) utilizando 15,59 g (0,0530 moles) de a-BPDA, 23,33 g (0,0940 moles) de PEPA, 14,62 g (0,0500 moles) de TPE-R, 2,70 g (0,0250 moles) de PPD, 2,70 g (0,0250 moles) de MPD, y 25,26 g de etanol, para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible). Posteriormente, se procesó la solución homogénea de la misma manera que en el Ejemplo 1-(1) para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

30 La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

35 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(2) utilizando la solución homogénea preparada anteriormente en (1), para preparar un prepreg.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 8]

5 (1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(1) excepto que no se utilizó TPE-R, y que PPD y etanol se utilizaron en cantidades de 5,41 g (0,0500 moles) y 14,46 g, respectivamente, para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible). Adicionalmente, se procesó la solución homogénea del mismo modo que en el Ejemplo 1-

10 (1) para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(2) utilizando la solución homogénea preparada anteriormente en (1), para preparar un prepreg .

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 9]

(1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

En un matraz separable de 2000 ml de capacidad con 4 bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno gaseoso se pusieron 294,22 g (1,000 moles) de a-BPDA, 124,12 g (0,500 moles) de PEPA, y 415,06 g de metanol en una corriente de nitrógeno gaseoso. La mixtura resultante se agitó a reflujo durante 5 horas para dar una solución homogénea (la mixtura se convirtió en una solución homogénea en el transcurso de aproximadamente 3 horas, pero la agitación a reflujo se continuó durante 2 horas más. La solución se enfrió luego a la temperatura ambiente. Se añadieron a la solución, con agitación, 109,63 g (0,375 moles) de TPE-R y 94,62 g (0,875 moles) de PPD. La mixtura resultante se calentó a 60°C durante 60 minutos para dar una solución homogénea (composición de la solución termoendurecible). Ulteriormente, se procesó la solución homogénea del mismo modo que en el Ejemplo 1-(1) para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación del prepreg

La solución homogénea arriba mencionada (composición de la solución termoendurecible) se extendió sobre una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) para formar una película de solución. Se puso sobre la película de solución una tela de fibra de carbono (FAW 320 g/m², tela lisa, T800-12K, disponible de Toray Corp.) que tenía dimensiones de 320 mm x 320 mm. El estratificado así preparado se dispuso sobre una plancha caliente calentada a 40°C en tales condiciones que la película de PET estaba en contacto con la plancha caliente. En la plancha caliente, se prensó ligeramente la superficie superior de la tela de fibra de carbono sobre la película de PET de tal modo que la tela pudiera impregnarse con la solución. Subsiguientemente, la tela de carbono impregnada con la solución se separó de la película de PET, y se secó manteniéndola suspendida durante 3 minutos en un horno de aire caliente calentado a 90°C. La tela de carbono seca se retiró del horno, se colocó entre un par de películas de PET (espesor: 25 µm), y se prensó a una presión de 0,1 MPa durante un minuto por medio de una prensa caliente calentada a 80°C. De este modo se obtuvo un prepreg.

El prepreg así preparado exhibía adhesividad y susceptibilidad de drapeado satisfactorias.

El prepreg se sometió a medida de la viscoelasticidad dinámica. La viscoelasticidad medida se muestra en Fig. 1.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

El prepreg se calentó sucesivamente a 135°C durante 30 min, 180°C durante 30 min, 250°C durante 30 min, 300°C durante 30 min, y 370°C durante 60 min, para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores Vc y Rc determinados se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 10]

(1) Preparación de una composición de solución termoendurecible

En el mismo matraz separable descrito en el Ejemplo 9-(1) se pusieron 294,22 g (1,000 moles) de a-BPDA, 124,12 g (0,500 moles) de PEPA, 1,25 g de 2-metilimidazol, y 415,06 g de metanol en una corriente de nitrógeno gaseoso. La mezcla resultante se agitó a reflujo durante 3 horas para dar una solución homogénea (la mezcla se convirtió en una solución homogénea en el transcurso de aproximadamente 1 hora, pero se continuó agitando a reflujo durante 2 horas más). La solución se enfrió luego a la temperatura ambiente. Se añadieron a la solución bajo agitación 109,63 g (0,375 moles) de TPE-R y 94,62 g (0,875 moles) de PPD. La mezcla resultante se calentó a 60°C durante 60 minutos para dar una solución homogénea (composición de la solución termoendurecible).

La solución homogénea se sometió a la determinación del espectro ¹H-NMR. El espectro ¹H-NMR se muestra en Fig. 2.

Adicionalmente, la solución homogénea se procesó del mismo modo que en el Ejemplo 1-(1), para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

5 Las otras características físicas de la película de resina se indican a continuación:

Resistencia a la tracción: 127 MPa (a 23°C, de acuerdo con ASTM D 882)

Módulo de tracción: 2,8 GPa (a 23°C, de acuerdo con ASTM D 882)

Extensión a la rotura: 13% (a 23°C, de acuerdo con ASTM D 882)

10 570) Absorción de agua: 2,2% (a 23°C, absorción de saturación, de acuerdo con ASTM D

Temperatura de descomposición térmica: 563°C

Coefficiente de expansión lineal: 51 ppm

(2) Preparación de un prepreg

15 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(2) utilizando la solución homogénea preparada anteriormente en (1), para preparar un prepreg.

(3) Fabricación de la hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

20 Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores determinados de Vc y Rc se indican en la Tabla 2.

[Ejemplo 11]

(1) Preparación de la composición de solución termoendurecible

25 En el mismo matraz separable descrito en el Ejemplo 9-(1) se pusieron 294,22 g (1,000 moles) de a-BPDA, 124,12 g (0,500 moles) de PEPA, 1,25 g de 2-metilimidazol, y 415,06 g de n-propanol en una corriente de nitrógeno gaseoso. La mixtura resultante se agitó a reflujo durante 3 horas para dar una solución homogénea (la mixtura se convirtió en una solución homogénea en el transcurso de aproximadamente 1 hora, pero se continuó agitando a reflujo durante 2 horas más. La solución se enfrió luego a la temperatura ambiente. Se añadieron a la solución con agitación 109,63 g (0,375 moles) de TPE-R y 94,62 g (0,875 moles) de PPD. La mixtura resultante se calentó a 60°C durante 60 minutos para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible). Adicionalmente, se procesó la solución homogénea del mismo modo que en el Ejemplo 1-(1), para dar una película de resina clara (espesor: aprox. 0,1 mm).

35 La viscosidad de la solución homogénea y el valor Tg de la película de resina se indican en la Tabla 1.

(2) Preparación de un prepreg

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 9-(2) excepto que se utilizó la solución homogénea preparada anteriormente en (1), y se realizó el procedimiento de secado a 100°C durante 15 minutos, para preparar un prepreg.

El prepreg así preparado exhibía pegajosidad y susceptibilidad de drapeado satisfactorias.

El prepreg se sometió a medida de la viscoelasticidad dinámica. La viscoelasticidad medida se muestra en Fig. 1.

(3) Fabricación de una hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 9-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (2), para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Los valores determinados de Vc y Rc se indican en la Tabla 2.

Tabla 1

	Contenido de monómero (% p)	Viscosidad de la solución (poise)	Tg de la hoja curada (°C)
Ejemplo 1	66	105	323
Ejemplo 2	68	112	365
Ejemplo 3	68	107	319
Ejemplo 4	70	106	321
Ejemplo 5	65	107	342
Ejemplo 6	71	115	317
Ejemplo 7	70	110	336
Ejemplo 8	60,5	106	*1
Ejemplo 9	60	2,0	357
Ejemplo 10	60	2,2	357
Ejemplo 11	60	113	357

Observaciones: El contenido de monómero significa la concentración de los componentes reactivos en la composición de solución termoendurecible.

*1 significa que no se observó ningún valor Tg claro a temperaturas inferiores a 400°C.

Tabla 2

Solución Homogénea	Vc (% peso)	Rc (% peso)
Ejemplo 1	16	39
Ejemplo 2	15	39
Ejemplo 3	16	40
Ejemplo 4	15	39
Ejemplo 5	15	38
Ejemplo 6	15	39
Ejemplo 7	16	39
Ejemplo 8	15	39
Ejemplo 9	13	41
Ejemplo 10	13	41
Ejemplo 11	14	36

Los Ejemplos 12 y 13 siguientes describen la preparación del artículo de resina curado de la manera que se ilustra en Fig. 4.

5 [Ejemplo 12]

El prepreg preparado en el Ejemplo 5-(2) se cortó para dar 16 hojas de prepreg, cada una de las cuales tenía dimensiones de 50 mm x 60 mm. Las 16 horas de prepreg se estratificaron unas sobre otras, y el estratificado así preparado se introdujo en la bolsa termorre-
 10 sistente (como se ilustra en Fig. 4). El extremo abierto de la bolsa se cerró herméticamente por termosellado, y la bolsa se puso en una prensa caliente. El estratificado contenido en la bolsa se calentó de este modo a presión, en tales condiciones de grado de vacío en la bolsa y temperatura de calentamiento que pudo satisfacerse la curva histórica indicada en Figs. 5 a 7. De este modo se fabricó un artículo de resina curado.

El artículo de resina curado se sometió a medida de la resistencia al cizallamiento interlaminar a 23°C de curado con ASTM D2344, para dar una resistencia al cizallamiento de 60 MPa. El artículo de resina curado se sometió ulteriormente a detección de defectos por medio de un detector de defectos ultrasónico. No se detectó defecto significativo alguno.

[Ejemplo 13]

20 El prepreg preparado en el Ejemplo 9-(2) se cortó para dar 12 hojas de prepreg, cada una de las cuales tenía dimensiones de 300 mm x 300 mm. Las 12 hojas de prepreg se estratificaron unas sobre otras, y el estratificado así preparado se puso en la bolsa termorre-
 sistente (como se ilustra en Fig. 4). El extremo abierto de la bolsa se cerró hermética-
 mente por termosellado, y se puso la bolsa en una prensa caliente. El estratificado

contenido en la bolsa se calentó bajo presión, en condiciones de grado de vacío en la bolsa y temperatura de calentamiento tales que pudo satisfacerse la curva histórica de las Figs. 8 a 10. De este modo se fabricó un artículo de resina curado.

El artículo de resina curado contenía la matriz de fibra de carbono de 59% vol y un volumen vacío de 0,5% vol. El contenido de matriz de fibra de carbono y el volumen vacío se determinaron de acuerdo con ASTM D3171.

A continuación, el artículo de resina curado se sometió a detección de defectos por medio de un detector de defectos ultrasónico. No se detectó defecto significativo alguno.

Las características físicas del artículo de resina curado se indican a continuación:

Resistencia a la flexión (de acuerdo con ASTM D790):

815 MPa (a 23°C), 479 MPa (a 288°C)

Módulo de flexión (de acuerdo con ASTM D790):

61,9 GPa (a 23°C), 62,0 GPa (a 288°C)

Resistencia al cizallamiento interlaminar (de acuerdo con ASTM D2344):

68,8 MPa (a 23°C), 38,2 MPa (a 288°C)

El artículo de resina curado se calentó ulteriormente a 357°C durante 6 horas en un horno de aire caliente. El artículo así calentado se sometió a medida de la resistencia al cizallamiento interlaminar. Los resultados se indican a continuación:

Resistencia al cizallamiento interlaminar (de acuerdo con ASTM D2344):

49,6 MPa (a 23°C), 33,9 MPa (a 288°C).

Los Ejemplos 14 y 15 siguientes describen la preparación de una composición termoendurecible en polvo, la preparación de una composición de solución termoendurecible a partir de la composición de polvo, la preparación de un prepreg a partir de la composición de solución termoendurecible preparada, y la fabricación de un artículo de resina curado.

[Ejemplo 14]

(1) Preparación de la composición termoendurecible en polvo

40,00 g de la solución homogénea (composición de solución termoendurecible) preparada en el Ejemplo 10-(1) se pusieron en un matraz de 500 ml de capacidad, de tipo berenjena. El matraz se sumergió en un baño de agua calentado a 40°C, y se evacuó el matraz durante 3 horas por medio de un evaporador para eliminar el metanol. De este modo se obtuvo una composición de polvo (composición de solución termoendurecible en polvo).

La composición de polvo se examinó de la manera siguiente.

Una película de poliimida que tenía dimensiones de 300 mm x 300 mm y una hoja de tetrafluoroetileno/vidrio permeable al aire que tenía las mismas dimensiones y un espesor de 2 mm se dispusieron ordenadamente sobre una placa de acero inoxidable que tenía las mismas dimensiones. Sobre la hoja permeable al aire se colocó un marco de acero inoxidable (anchura 50 mm, longitud 100 mm, espesor 3 mm). Se colocó en el marco la composición de polvo. Se colocaron ordenadamente sobre el marco la misma hoja de

tetrafluoroetileno/vidrio permeable al aire, la película de poliimida y la placa de acero inoxidable a fin de cubrir el marco. El marco con las hojas de recubrimiento se puso en una prensa de vacío a alta temperatura (KVHC-PRESS, disponible de Kitagawa Seiki Co., Ltd.) y se calentó desde la temperatura ambiente a 250°C durante 3 horas y ulteriormente a 250°C durante 2 horas. La prensa de vacío se evacuó hasta establecer en el espacio interno un vacío de 2 Torr durante 30 minutos. Se calentó después de ello la composición de polvo en el marco a 370°C durante 24 minutos bajo 5 MPa, y se mantuvo en estas condiciones durante una hora. La composición se enfrió luego a vacío a 30°C bajo presión (sic), para dar una placa de resina (anchura 50 mm, longitud 100 mm, espesor 3 mm).

La placa de resina se cortó en una pieza de 50 mm x 50 mm, y se sometió a la medida siguiente de pérdida de calor:

Pérdida de peso después de tratamiento térmico:

0,60% (300°C, 500 horas, en aire)

0,15% (275°C, 500 horas, en aire)

[Ejemplo 15]

(1) Preparación de una composición termoendurecible en polvo

20,00 g de la solución homogénea (composición de solución termoendurecible) preparada en el Ejemplo 10-(1) se pusieron en un matraz de tipo berenjena de 300 ml de capacidad. El matraz se sumergió en un baño de agua calentado a 40°C, y se evacuó el matraz durante 3 horas por medio de un evaporador para eliminar el metanol. De este modo, se obtuvieron 14,2 g de una composición de polvo (composición termoendurecible en polvo).

La solución homogénea se sometió a determinación del espectro $^1\text{H-NMR}$. El espectro $^1\text{H-NMR}$ se muestra en Fig. 3.

(2) Preparación de la composición de solución termoendurecible a partir de la composición termoendurecible en polvo

Se disolvieron en 4,59 g de etanol 13,78 g de la composición de polvo (composición de polvo termoendurecible) obtenida anteriormente en (1), para dar una solución homogénea (composición de solución termoendurecible).

(3) Preparación del prepreg

Se preparó un prepreg de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1-(2) utilizando la composición de solución etanólica preparada anteriormente en (2).

El prepreg así preparado exhibía pegajosidad y susceptibilidad de drapeado satisfactorias.

Se sometió el prepreg a medida de la viscoelasticidad dinámica. La viscoelasticidad medida se muestra en Fig. 1.

(4) Fabricación de una hoja de resina curada

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(3) utilizando el prepreg preparado anteriormente en (3), para fabricar una hoja de resina curada.

Se determinaron el contenido volátil (Vc) y el contenido de resina (Rc) a partir de los datos medidos en el procedimiento de fabricación de la hoja de resina curada a partir del prepreg. Se determinó que Vc era 15% y Rc era 41%.

(5) Dependencia de la concentración y dependencia de la temperatura de la viscosidad de la solución de la composición de solución termoendurecible

La composición termoendurecible en polvopreparada en el Ejemplo 14-(1) se disolvió en etanol para dar soluciones homogéneas que tenían concentraciones diferentes. La relación entre la concentración de la solución y la viscosidad de la solución se indica a continuación.

Concentración de polvo (% peso)	Viscosidad de la solución (30°C, poise)	Contenido de imida (% peso)
50	0,3	40
62,5	1,9	50
75	54	60

Observaciones: El contenido de imida se determinó por el método siguiente: La composición de polvo (composición termoendurecible en polvo) se procesó para dar un producto totalmente imidado que se calentó luego a 250°C durante 30 minutos para eliminar por completo el metanol; se determinó el peso del producto imidado, y se calculó una relación de pérdida de peso de la composición de polvo al producto imidado. El contenido de imida se calculó por la ecuación siguiente:

Contenido de imida (%) = concentración de polvo (%) x (1-relación de pérdida de peso)

La composición de solución termoendurecible (concentración de 62,5% en peso en etanol) preparada a partir de la composición termoendurecible en polvo del Ejemplo 14-(1) se sometió a medida de la dependencia de la viscosidad de la solución con respecto a la temperatura. Los resultados se indican a continuación:

Temperatura (°C)	Viscosidad de la solución (poise, 30°C)
20	4,5
30	1,9
40	1,0
50	0,6

[Ejemplo comparativo 1]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1-(1) excepto que se reemplazó a-BPDA (0,0400 moles) con s-BPDA (11,77 g, 0,0400 moles), para preparar una solución homogénea. Una porción de la solución homogénea se extendió sobre una película de poliimida de la misma manera que en el Ejemplo 1-(1) y se calentó a 80°C durante 30 min, 135°C durante 30 min, 180°C durante 30 min, 250°C durante 30 min, 300°C durante 30 min, y 370°C durante 60 min. En el curso del tratamiento, la película de solución se convirtió en una película opaca y quebradiza.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de solución termoendurecible que comprende un compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico que contiene al menos 15% molar de un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, un compuesto de diamina aromática en una cantidad molar mayor que una cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, un alquiléster alifático parcial inferior de un compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico en una cantidad molar tanto como 1,8-2,2 veces una cantidad molar correspondiente a una diferencia entre la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, y un disolvente orgánico que comprende un alcohol alifático inferior.
- 2.- La composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1, en la cual el alcohol alifático inferior es metanol o etanol.
- 3.- La composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1, en la cual cada uno de los alquilésteres alifáticos parciales inferiores es un metiléster parcial o un etiléster parcial.
- 4.- La composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1, en la cual la cantidad molar del alquiléster alifático parcial inferior del compuesto ácido 4-(2-feniletinil)ftálico es tanto como 1,95-2,05 veces una cantidad molar correspondiente a la diferencia de la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico.
- 5.- La composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1, en la cual una cantidad total del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, el compuesto de diamina aromática, y el compuesto de ácido 2-(2-feniletinil)ftálico está comprendida en el intervalo de 30 a 80% en peso, referida a la cantidad de la composición de solución.
- 6.- La composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1, en la cual el compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico comprende al menos 50% molar de compuesto de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico que comprende un compuesto de alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico.
- 7.- La composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1, en la cual el compuesto de diamina aromática comprende al menos 50% molar de una diamina aromática que tiene un anillo aromático en una estructura molecular de la misma.
- 8.- La composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1, en la cual el compuesto de diamina aromática comprende p-fenilenodiamina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, o una mezcla de los mismos.
- 9.- La composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un compuesto de imidazol.

10.- Una composición de solución termoendurecible que comprende un compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico que contiene al menos 15% molar de un metil-éster parcial de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o un metiléster parcial de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, un compuesto de diamina aromática en una cantidad molar mayor
5 que una cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, un metiléster parcial de un compuesto de ácido 4-(2-feniletinil)ftálico en una cantidad molar tanto como 1,8-2,2 veces una cantidad molar correspondiente a la diferencia entre la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, y un disolvente orgánico que comprende etanol.

10 11.- Una composición termoendurecible en polvo que comprende un compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico que contiene al menos 15% molar de un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico y/o un alquiléster alifático parcial inferior de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, un compuesto de diamina aromática en una
15 cantidad molar mayor que la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico, y un alquiléster alifático parcial inferior de un compuesto de 4-(2-feniletinil)ftálico en una cantidad molar tanto como 1,8-2,2 veces una cantidad molar correspondiente a la diferencia entre la cantidad molar del compuesto de diamina aromática y la cantidad molar del compuesto de ácido bifeniltetracarboxílico.

20 12.- La composición termoendurecible en polvo de la reivindicación 11, en la cual cada uno de los alquilésteres alifáticos parciales inferiores es un metiléster parcial.

13.- Un prepreg que comprende una matriz en hoja de una fibra reforzante impregnada con la composición de solución termoendurecible de la reivindicación 1.

14.- Un prepreg que comprende una matriz en hoja de una fibra reforzante impregnada con la composición de solución termoendurecible de la reivindicación 10.

25 15.- Un método de fabricación de un artículo de resina que comprende estratificar un número plural de los prepregs definidos en la reivindicación 13 unos sobre otros y calentar el estratificado resultante a presión.

30 16.- Un método de fabricación de un artículo de resina que comprende estratificar un número plural de los prepregs definidos en la reivindicación 14 unos sobre otros y calentar el estratificado resultante a presión.

FIG. 1

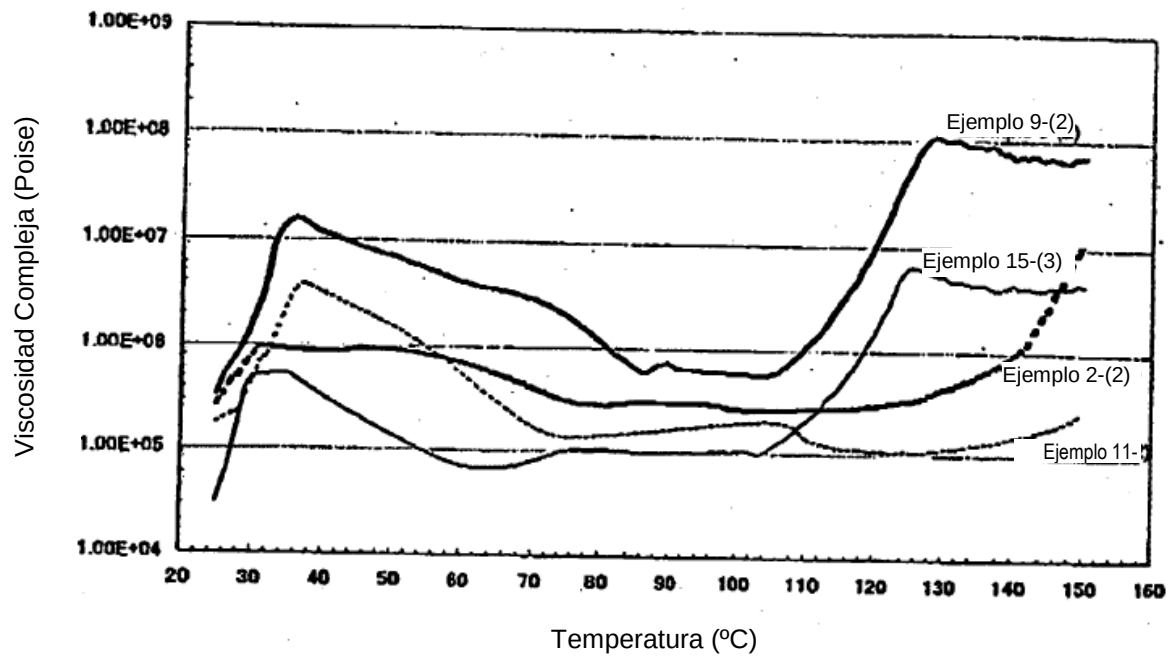


FIG. 2

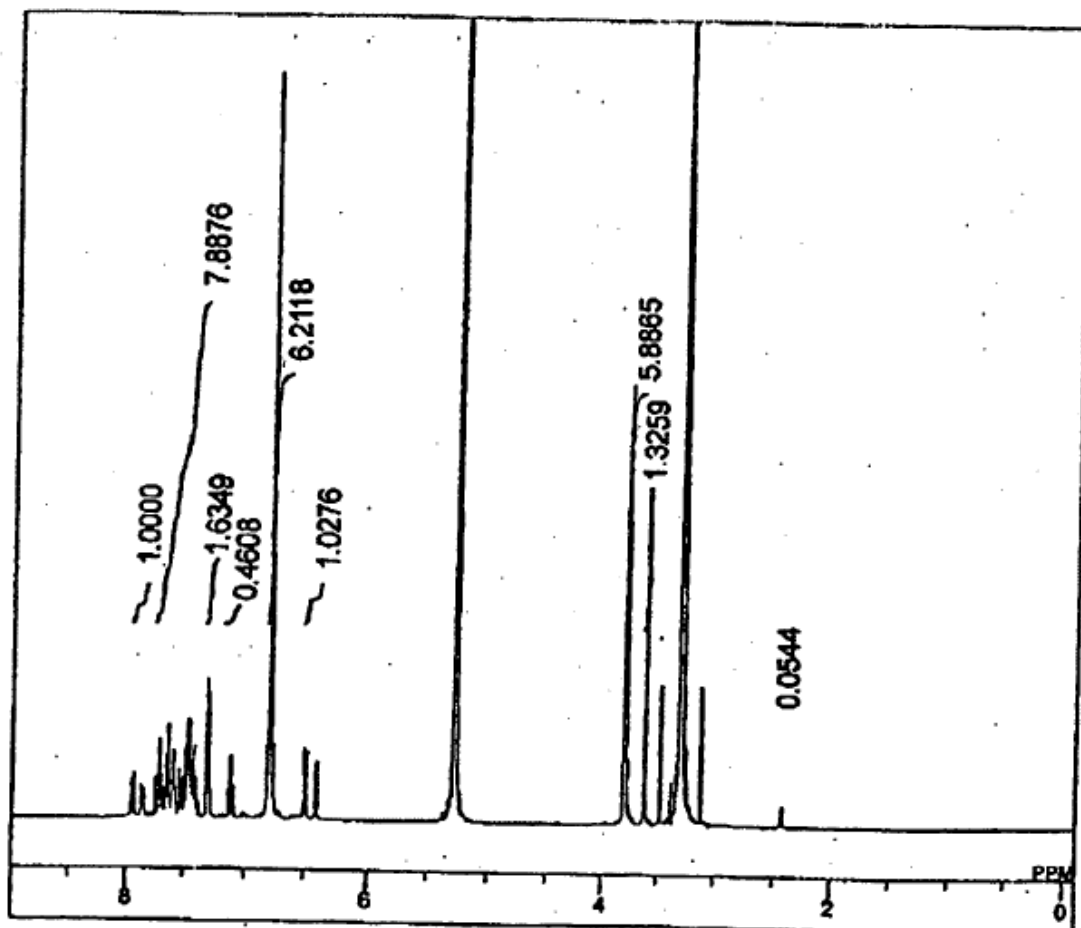


FIG. 3

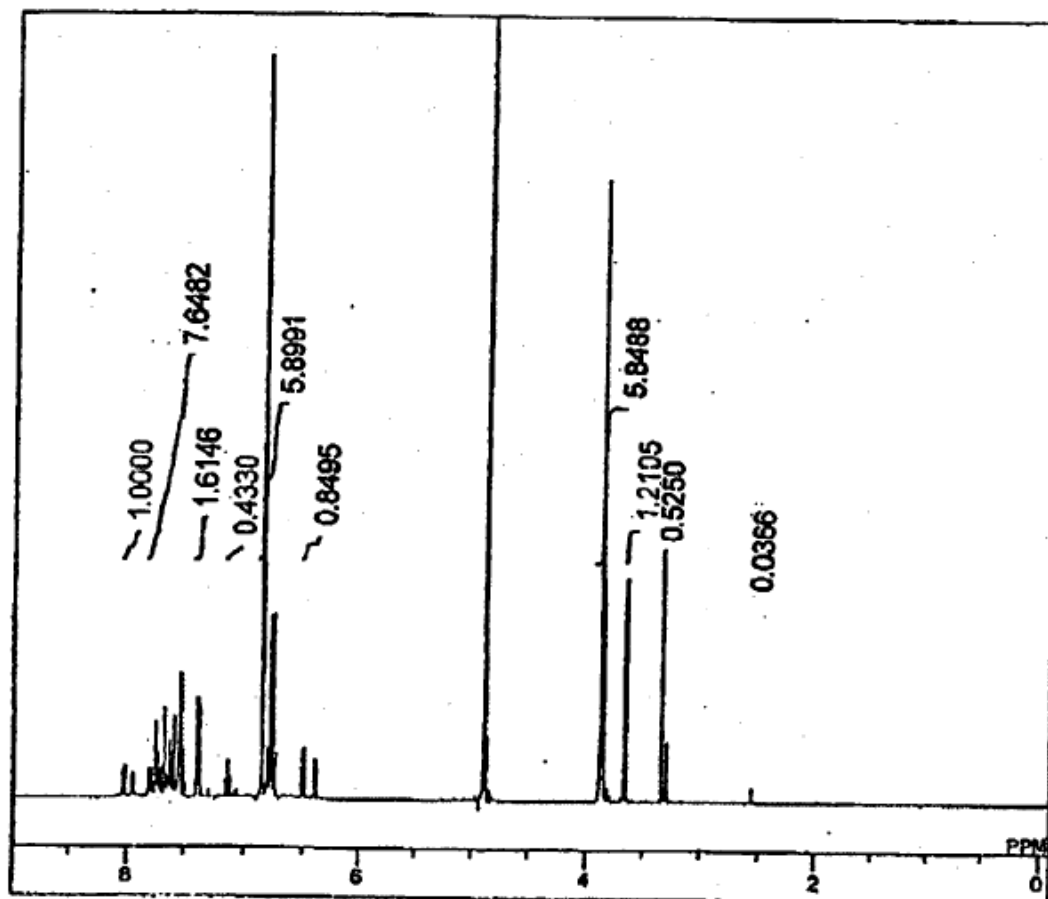


FIG. 4

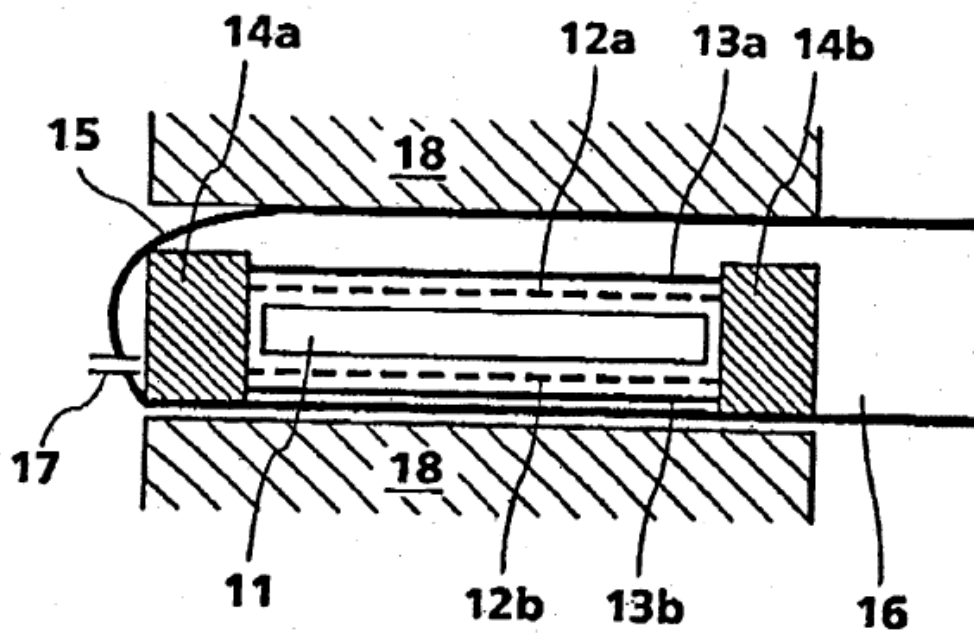


FIG. 5

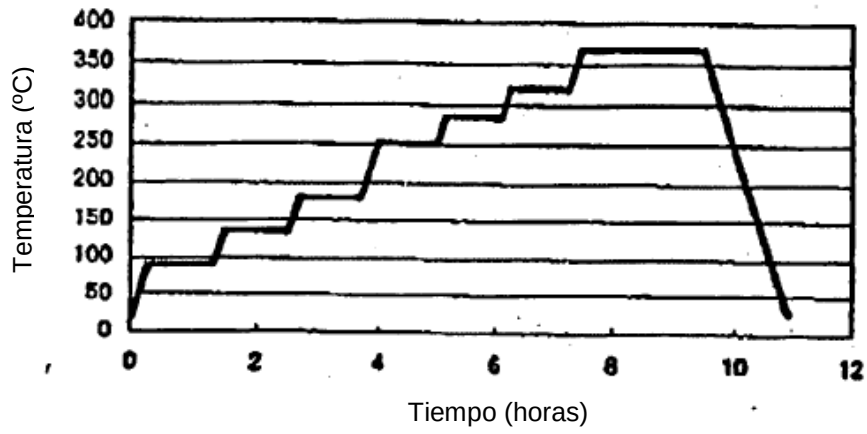


FIG. 6

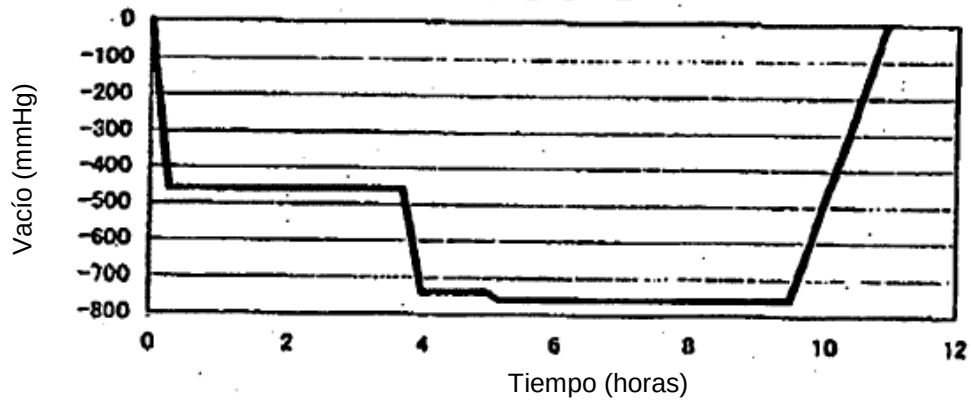
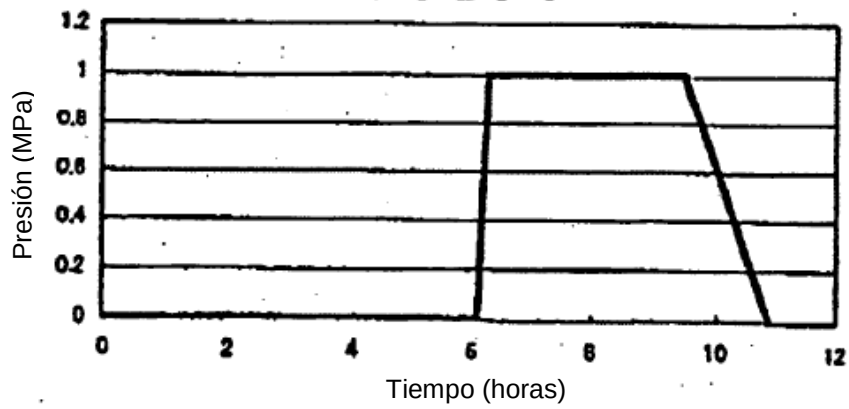


FIG. 7



5

FIG. 8

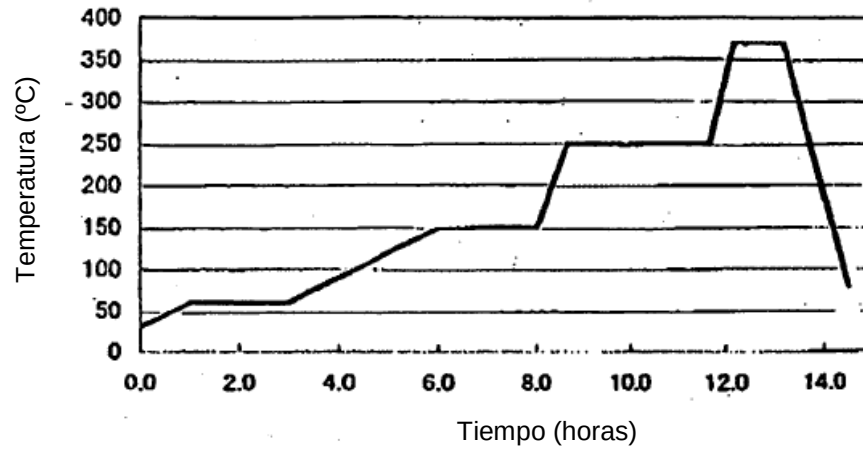


FIG. 9

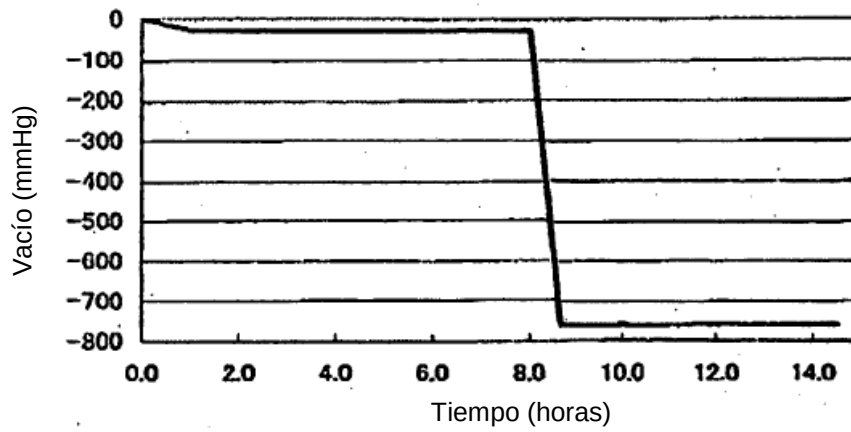


FIG. 10

