

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 409**

51 Int. Cl.:

C08G 59/38 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2016 PCT/JP2016/075520**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17038880**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2016 E 16841910 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3345949**

54 Título: **Composición de resina epoxídica, material preimpregnado y material compuesto reforzado con fibra de carbono**

30 Prioridad:

03.09.2015 JP 2015173517

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

07.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AOKI, JUNICHI;
FURUKAWA, KOJI;
TAMARU, KYOKO;
ARAI, ATSUHITO;
SAKATA, HIROAKI y
OCHI, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 817 409 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxídica, material preimpregnado y material compuesto reforzado con fibra de carbono

5 La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica utilizada convenientemente para un material compuesto reforzado con fibra de carbono. Más específicamente, se refiere a una composición de resina epoxídica que sirve para formar un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene moldeabilidad alta y resistencia térmica alta y que también tiene buenas propiedades mecánicas incluyendo resistencia a la tracción y resistencia a la compresión.

10

Técnica anterior

15 En los últimos años los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono (en lo sucesivo en el presente documento en ocasiones denominados simplemente materiales compuestos) con una resistencia específica y un módulo específico altos han tenido un uso más amplio en diversos campos, incluyendo aviones, automóviles, herramientas deportivas, herramientas de pesca, palas para la generación de energía eólica y carcasas de ordenadores personales. Estas estructuras con frecuencia tienen formas complicadas y muchas de ellas se producen mediante laminación de capas de material preimpregnado de tejido reforzado con fibra de carbono en forma de láminas delgadas y flexibles con propiedades de material isotrópico.

20

25 Estas láminas de material preimpregnado generalmente se producen a partir de composiciones de resina de resinas termoendurecibles, resina epoxídica, entre otras, que tienen buenas propiedades mecánicas, resistencia térmica alta y manipulabilidad relacionada con el proceso alta. En el campo de la aplicación a estructuras tales como aviones y automóviles, en los últimos años existen demandas crecientes de materiales con propiedades mecánicas mejoradas necesarias para la producción de productos ligeros. Las mejoras necesarias también incluyen un mejoramiento adicional de propiedades tan importantes como la resistencia a la tracción y la resistencia a la compresión y las propiedades físicas persistentes en entornos de humedad alta y temperatura alta. Para proporcionar materiales compuestos con resistencia aumentada a la tracción, no solo la mejora de la resistencia a la tracción de las fibras de carbono utilizadas como material base, sino también la reducción de la densidad de reticulación en productos curados de composiciones de resina epoxídica (en lo sucesivo en el presente documento denominados simplemente productos curados) son eficaces. Sin embargo, una reducción en la densidad de reticulación conduce al problema de la disminución de la resistencia térmica. Por otro lado, un material curado con un módulo elástico alto puede funcionar eficazmente en la producción de un material compuesto con resistencia mejorada a la compresión (documento de Patente 1). Sin embargo, una densidad de reticulación alta es un factor eficaz para producir un material curado con un módulo elástico mejorado. Por tanto, ha sido muy difícil producir un material compuesto que tuviera resistencia tanto a la tracción como a la compresión.

35

40 Para conseguir una resistencia a la tracción alta y una resistencia a la compresión alta, se cree que es eficaz introducir sitios especiales en las cadenas moleculares para permitir la interacción entre ellas manteniendo al mismo tiempo una densidad baja de reticulación en el material curado, con el fin de reducir los movimientos de las cadenas moleculares. Las técnicas prometedoras para reducir los movimientos de las cadenas moleculares en material curado incluyen aumentar el número de grupos funcionales epoxi para aumentar la densidad de reticulación e introducir una estructura flexible o una estructura molecular que se espera que provoque interacción entre las cadenas moleculares. Además, con el fin de mantener buenas propiedades mecánicas en un ambiente de humedad alta y temperatura alta, se cree que es eficaz mantener un ambiente hidrófobo dentro de las cadenas moleculares para disminuir la capacidad de absorción de agua.

45

50 En particular, la introducción de una cadena principal rígida aromática es eficaz como método para mejorar las propiedades mecánicas manteniendo al mismo tiempo una resistencia térmica alta en el material compuesto. El método propuesto en el documento de Patente 2 usa una composición de resina que combina resinas epoxídicas que tienen dos cadenas principales de naftaleno con el objetivo de mejorar la resistencia térmica, el retardo del fuego, etc. Sin embargo, no se describen hallazgos sobre las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción y la resistencia a la compresión, de materiales compuestos. En el documento de Patente 3, además, se intenta mejorar las propiedades mecánicas usando resinas epoxídicas de tipo bis-naftaleno trifuncionales o más, pero la densidad de reticulación aumenta haciendo imposible conseguir una resistencia a la tracción adecuada.

55

60 Se han utilizado ampliamente estructuras interlaminares alveolares para producir productos ligeros. Cuando el material preimpregnado de tejido reforzado con fibra de carbono se aplica a estructuras interlaminares alveolares, se usa una película adhesiva para adherir el núcleo alveolar y el material preimpregnado. Pueden originarse defectos de moldeo si se producen grandes flujos de resina durante la adhesión. El documento de Patente 4 desvela un material compuesto producido a partir de una composición de resina epoxídica que tiene una cadena principal aromática policíclica condensada. Sin embargo, el uso de un compuesto aromático policíclico condensado tiene el problema de conducir a defectos de moldeo debido a grandes flujos de resina en la región de temperatura de moldeo de la película de adhesión.

65

El documento de Patente 5 describe una composición de resina epoxídica que incluye los componentes (A), (B) y (C), en donde el componente (A) es una resina epoxídica que contiene una estructura alicíclica; el componente (B) es una

resina epoxídica bifuncional que tiene una estructura principal de naftaleno y el componente (C) es una resina epoxídica que tiene tres o más grupos epoxi en la molécula.

El documento de Patente 6 describe una composición precursora de resina epoxídica que incluye una mezcla de compuestos epoxídicos; un agente de curado de diamina aromática; una carga inorgánica; y un disolvente orgánico básico, en donde la carga inorgánica comprende nanopartículas de sílice de un tamaño promedio de partícula de 10-150 nm o una partícula de caucho de silicona de un tamaño promedio de partícula de 1-10 μm.

El documento de Patente 7 describe un sistema de resina que comprende un componente epoxídico y al menos un agente de curado, y al menos el 35 % en peso del componente de resina epoxídica es una o más resinas epoxídicas a base de naftaleno. El sistema de resina se usa para fabricar un material compuesto en un proceso de moldeo líquido.

DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Documento de patente 1: JP 2002-363253A; Documento de patente 2: JP2009-263550A;
Documento de patente 3: JP2014-145017A; Documento de patente 4: JP 2010-100834A;
Documento de patente 5: JP 2012/136568A; Documento de patente 6: JP 2011/213784A; y Documento de patente 7: US 2011/049426A

Problemas que han de resolverse por la invención

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina epoxídica que sirva para producir un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tenga una capacidad de moldeo, una resistencia térmica, una resistencia a la tracción y una resistencia a la compresión altas.

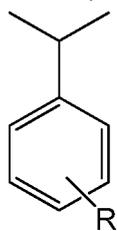
Medios para resolver los problemas

Como resultado de estudios exhaustivos sobre los problemas anteriores, los presentes inventores han llegado a la presente invención basándose en el hallazgo de que los problemas pueden resolverse mezclando componentes de resina epoxídica específicos en intervalos de contenido específicos.

Específicamente, la composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención incluye al menos los componentes que se mencionan a continuación [A] a [D], representando el componente [A] de 5 a 40 partes en masa, representando el componente [B] de 20 a 95 partes en masa y representando el componente [C] de 1 a 25 partes en masa, con respecto a la cantidad total de resinas las epoxídicas que representa 100 partes en masa:

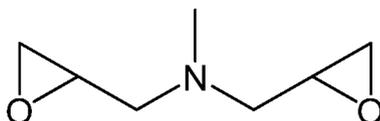
[A]: resina epoxídica que tiene dos cadenas principales de naftaleno y principalmente dos grupos epoxi en cada unidad de repetición representada por la fórmula general [4].

[Fórmula química 2]



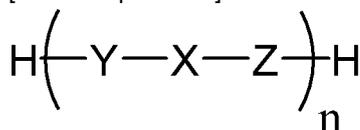
[2]

[Fórmula química 3]



[3]

[Fórmula química 4]



[1]

(En las fórmulas generales [4], X es un grupo alqueno que contiene 1 átomo de carbono o un grupo representado por la fórmula general [2]. En la fórmula general [2], R es uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo

glicidil éter, un grupo representado por la fórmula general [3], átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, un grupo fenilo y un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Y es una cadena principal de naftaleno. Z es una cadena principal de naftaleno. Y y Z tienen cada uno un grupo glicidil éter, o bien Y o Z tienen un grupo sustituyente representado por la fórmula general [3], y cada unidad de repetición contiene principalmente dos grupos epoxi. En el presente documento, el anillo de naftaleno en Y o Z puede estar unido a la cadena principal en la posición orto o la posición meta. T es un hidrocarburo aromático policíclico condensado o un átomo de hidrógeno.)

[B]: una resina epoxídica de tipo glicidil amina que tiene tres o más grupos glicidilo en una molécula

[C]: resina termoplástica a base de sulfona o a base de imida

[D]: agente de curado de resina epoxídica; y

en donde la composición de resina epoxídica tiene una viscosidad de 5 a 100 Pa·s a 80 °C y se mide mediante el método mencionado en la presente descripción.

El material preimpregnado de acuerdo con la presente invención es uno producido mediante impregnación de fibra de refuerzo con la composición de resina epoxídica y la fibra de refuerzo puede ser un material base en forma de tejido. El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención es un material compuesto reforzado con fibra obtenido mediante curado del material preimpregnado mencionado anteriormente.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar una composición de resina epoxídica que sirve para formar un material compuesto reforzado con fibra de carbono que tiene moldeabilidad alta y resistencia térmica alta y que también tiene buenas propiedades mecánicas incluyendo resistencia a la tracción y resistencia a la compresión.

Descripción de realizaciones preferidas

Se describen en detalle a continuación la composición de resina epoxídica, el material preimpregnado y el material compuesto reforzado con fibra de carbono de acuerdo con la presente invención.

Para la presente invención, la resina epoxídica [A] (el componente [A] se denomina ocasionalmente resina epoxídica [A]) es una resina epoxídica que tiene dos cadenas principales de naftaleno y principalmente dos grupos epoxi en cada unidad de repetición representada por la fórmula general [4]. El término "principalmente" significa que las cadenas de resina epoxídica que tienen dos grupos epoxi en cada unidad de repetición representan el 40 % en masa o más. La resina epoxídica [A] contiene naftaleno en una molécula. La introducción de una estructura molecular que tiene una cadena principal aromática sirve para aumentar la rigidez, conduciendo a un módulo elástico de resina alto y a una resistencia térmica alta. X en la fórmula general [4] trabaja uniendo un compuesto aromático y un grupo terminal. X en las fórmulas es un grupo alquileo que contiene 1 átomo de carbono o un grupo sustituyente representado por la fórmula general [2]. Un grupo alquileo que contiene menos átomos de carbono es más pequeño en volumen libre y sirve para conseguir un módulo elástico más alto. En las fórmulas generales [4], es necesario al menos un hidrocarburo aromático policíclico condensado en una unidad de repetición para garantizar una resistencia térmica y una rigidez molecular altas. En las fórmulas, Y es un naftaleno y Z es un naftaleno. En las fórmulas, Y y Z pueden representar la misma cadena principal. En las fórmulas, Y y Z tienen cada uno un grupo glicidil éter, o bien Y o Z tienen un grupo sustituyente representado por la fórmula general [3], y cada unidad de repetición contiene preferentemente dos grupos epoxi. Desde el punto de vista del equilibrio en términos de resistencia mecánica del material compuesto que ha de obtenerse, se prefiere que su componente principal tenga dos grupos glicidil éter en cada unidad y represente el 40 % en masa o más. Cuando se producen sustancias representadas por la fórmula general [4], los compuestos resultantes pueden tener tres o cuatro grupos glicidil éter en una unidad de repetición. Desde el punto de vista mencionado anteriormente del equilibrio en términos de resistencia mecánica, se prefiere que los compuestos representados por la fórmula general [4] y que tienen dos grupos funcionales epoxi representen del 40 al 80 % en masa en la resina epoxídica [A]. En el presente documento, el anillo de naftaleno en Y o Z puede estar unido a la cadena principal en la posición orto o la posición meta. En vista de la flexibilidad de la estructura molecular, se prefiere la unión en la posición orto, que permite una mayor flexibilidad molecular, porque el volumen libre, es decir, el espacio entre las cadenas moleculares, puede rellenarse para proporcionar un material curado con un módulo elástico mejorado. Además, n en las fórmulas generales [4] representa el número de repeticiones y es 1 o más. Un valor inferior de n en las fórmulas conduce a una densidad de reticulación aumentada, lo que conduce a una resina epoxídica curada con un módulo elástico mejorado y, en consecuencia, n es preferentemente 1.

Puede producirse un material preimpregnado que tenga buena manipulabilidad en términos de pegajosidad y propiedad de caída cuando la resina epoxídica [A] representa de 5 a 40 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica, que representa 100 partes en masa.

Los productos disponibles en el mercado de resina epoxídica [A] incluyen Epicron (marca comercial registrada) HP-4770 (fabricado por DIC Corporation), NC-7300L (epoxi de tipo naftol, fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd., equivalente de epoxi: 220).

La resina epoxídica [B] (el componente [B] se denomina ocasionalmente resina epoxídica [B]) utilizada para la presente

- invención es una resina epoxídica de tipo glicidil amina que tiene tres o más grupos glicidilo en una molécula. Se prefiere que una molécula contenga tres o cuatro grupos glicidilo porque el material compuesto resultante tendrá propiedades mecánicas y resistencia térmica en un buen equilibrio. Los ejemplos de preferencia del componente [B] incluyen compuestos producidos mediante glicidilación de un precursor tal como diaminodifenil metano, diaminodifenil sulfona, diaminodifenil éter, xilendiamina, aminofenol, un isómero constitucional del mismo, un derivado que tiene un átomo de halógeno o un grupo sustituyente alquilo que tiene 3 o menos átomos de carbono. Más específicamente, incluyen tetraglicidil diaminodifenil metano, compuestos de glicidilo de xilendiamina, triglicidil aminofenol, tetraglicidil diaminodifenil sulfona y tetraglicidil diaminodifenil éter.
- 10 Los productos disponibles en el mercado de resina epoxídica [B] incluyen los siguientes. Los productos disponibles en el mercado de tetraglicidil diaminodifenil metano incluyen Sumiepoxi (marca comercial registrada) ELM434 (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), Araldite (marca comercial registrada) MY720, Araldite (marca comercial registrada) MY721, Araldite (marca comercial registrada) MY9512, Araldite (marca comercial registrada) MY9612, Araldite (marca comercial registrada) MY9634 y Araldite (marca comercial registrada) MY9663 (todos fabricados por Huntsman Advanced Materials GmbH). Los productos disponibles en el mercado de compuestos de glicidilo de xilendiamina incluyen TETRAD-X (fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.). Los productos disponibles en el mercado de triglicidil aminofenol incluyen Araldite (marca comercial registrada) MY0500, Araldite (marca comercial registrada) MY0510 (ambos fabricados por Huntsman Advanced Materials GmbH) y JER (marca comercial registrada) 630 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), que se producen a partir de p-aminofenol como precursor, y Araldite (marca comercial registrada) MY0600 y Araldite (marca comercial registrada) MY0610 (ambos fabricados por Huntsman Advanced Materials GmbH), que se producen a partir de m-aminofenol como precursor. Los productos disponibles en el mercado de tetraglicidil diaminodifenil sulfona incluyen TGDDS (fabricado por Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.).
- 25 La resina epoxídica [B] puede ser una mezcla de dos o más resinas epoxídicas diferentes seleccionadas entre las anteriores.
- Para garantizar un equilibrio de alto nivel entre diversas propiedades mecánicas, la resina epoxídica [B] representa de 20 a 95 partes en masa, preferentemente de 40 a 90 partes en masa, con respecta a la cantidad total de las resinas epoxídicas.
- Desde el punto de vista de garantizar una resistencia térmica alta, la resina termoplástica [C] (el componente [C] se denomina ocasionalmente resina termoplástica [C]) utilizada para la presente invención, que es una resina termoplástica soluble en resina epoxídica, tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea (ocasionalmente abreviada como T_v) de 180 °C o más y preferentemente tiene un anillo aromático en su molécula. Más específicamente, los ejemplos de preferencia incluyen polietersulfona, poliéter éter sulfona, poliéter imida, óxido de polifenileno y polisulfona.
- Los productos disponibles en el mercado de resina termoplástica [C] a base de sulfona o imida incluyen Sumikaexcel (marca comercial registrada) PES5003P (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), Virantage (marca comercial registrada) VW10700 (fabricado por Solvay Advanced Polymers), que son poliéter sulfonas con grupos hidroxilo en los extremos de la cadena, Sumikaexcel (marca comercial registrada) PES7600P (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), que es una poliéter sulfona con extremos de cadena clorados, Ultem (marca comercial registrada) 1010 (fabricado por Sabic Innovative Plastics), que es una poliéter imida con anhídridos o grupos amino en los extremos de la cadena y Virantage (marca comercial registrada) VW30500 (fabricado por Solvay Advanced Polymers), que es una polisulfona.
- La expresión "soluble en resina epoxídica" significa que una mezcla de resina termoplástica [C] a base de sulfona o imida y una resina epoxídica, cuando se calienta y agita, llega a un estado de fase uniforme en una región de temperatura determinada. En el presente documento, la expresión "en un estado de fase uniforme" significa que se advierte un estado sin fases separadas en la observación visual. Siempre que se advierta un estado de fase uniforme en una región de temperatura particular, puede producirse separación en otras regiones de temperatura, a 23 °C, por ejemplo. La disolución puede confirmarse mediante el siguiente método. Específicamente, se mezcla polvo de una resina termoplástica [C] a base de sulfona o imida con una resina epoxídica y se mantienen a una temperatura constante inferior a la T_v de la resina termoplástica [C] a base de sulfona o imida durante algunas horas, 2 horas, por ejemplo, observando al mismo tiempo los cambios en la viscosidad. La resina termoplástica [C] a base de sulfona o imida puede considerarse soluble en la resina epoxídica si se encuentra que la viscosidad aumenta en un 10 % o más por encima de la viscosidad inicial.
- El contenido de una resina termoplástica [C] a base de sulfona o imida es preferentemente de 1 a 25 partes en masa con respecto a la cantidad total de resina epoxídica que representa 100 partes en masa. Si permanece en este intervalo, la resina tiene buena manipulabilidad en términos de pegajosidad y propiedad de caída y proporciona una composición de resina epoxídica que tiene una viscosidad controlada en un intervalo adecuado.
- No existen limitaciones específicas sobre el agente de curado [D] de resina epoxídica (el componente [D] se denomina ocasionalmente agente de curado [D] de resina epoxídica) utilizado para la presente invención siempre que tenga un

grupo activo que pueda reaccionar con la resina epoxídica. Los ejemplos de un grupo activo de este tipo que puede reaccionar con la resina epoxídica incluyen grupos amino y grupos anhídrido de ácido. El agente de curado de resina epoxídica que ha de usarse tiene preferentemente una estabilidad en el almacenamiento tan alta como sea posible, pero puesto que los agentes de curado líquidos tienen una reactividad alta, preferentemente está en un estado sólido a 23 °C.

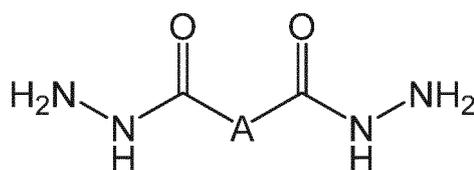
El agente de curado [D] de resina epoxídica es preferentemente una amina aromática y preferentemente tiene de uno a cuatro grupos fenilo en su molécula desde el punto de vista de la resistencia térmica y las propiedades mecánicas. Además, puesto que una cadena principal de molécula flexible puede contribuir a un aumento del módulo elástico de la resina y a una mejora de las propiedades mecánicas, el agente de curado de resina epoxídica es preferentemente un compuesto de poliamina aromática en el que al menos un grupo fenilo contenido en la cadena principal tiene un grupo amino en las posiciones orto o meta. Los ejemplos específicos de un compuesto de poliamina aromática de este tipo incluyen meta-fenilen diamina, diaminodifenil metano, diaminodifenil sulfona, meta-xililen diamina, (p-fenilen metileno) dianilina, diversos derivados de las mismas tales como los sustituidos con alquilo y diversos isómeros que tienen grupos amino en posiciones diferentes. Estos agentes de curado pueden usarse individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos. En particular, el diaminodifenil metano y la diaminodifenil sulfona son deseables desde el punto de vista de proporcionar una composición que garantice una resistencia térmica más alta.

Los productos disponibles en el mercado de dichos agentes de curado de poliamina aromática incluyen Seikacure S (fabricado por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), MDA-220 (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.), JER Cure (marca comercial registrada) (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), 3,3'-DAS (fabricado por Mitsui Fine Chemicals, Inc.), Lonzacure (marca comercial registrada) M-DEA (fabricado por Lonza), Lonzacure (marca comercial registrada) M-DIPA (fabricado por Lonza), Lonzacure (marca comercial registrada) M-MIPA (fabricado por Lonza) y Lonzacure (marca comercial registrada) DETDA 80 (fabricado por Lonza).

El contenido óptimo del agente de curado [D] de resina epoxídica depende de la resina epoxídica que ha de combinarse. La relación de la cantidad de hidrógeno activo en el agente de curado [D] de resina epoxídica con respecto a la de los grupos epoxi en la resina epoxídica debe ajustarse preferentemente a 0,6 a 1,4, más preferentemente de 0,65 a 1,4, para permitir que el curado transcurra en un grado suficientemente alto y para reducir la influencia adversa de un exceso del agente de curado sobre las propiedades mecánicas.

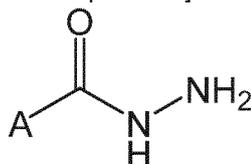
Además, el agente de curado [D] de resina epoxídica adoptado para la presente invención puede combinarse con un compuesto de hidrazida de ácido orgánico. El uso de un compuesto de hidrazida de ácido orgánico actúa aumentando la viscosidad de la resina en la región de temperatura para moldear miembros con estructura alveolar, lo que sirve para reducir el flujo de resina. El efecto de aumento de la viscosidad pretendido no se producirá si el contenido del compuesto de hidrazida de ácido orgánico es demasiado pequeño, mientras que las propiedades mecánicas se deteriorarán y la estabilidad en el almacenamiento de la composición de resina disminuirá si es demasiado grande. En consecuencia, está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 10 % en masa con respecto a la cantidad total de la composición de resina epoxídica. Un contenido en este intervalo servirá para producir el efecto de mejorar la reactividad de curado de la composición de resina y evitar que disminuya la estabilidad térmica de la composición de resina y la resistencia térmica del producto curado.

[Fórmula química 5]



[5]

[Fórmula química 6]



[6]

Los ejemplos particularmente preferidos del compuesto de hidrazida de ácido orgánico incluyen los que tienen una estructura representada por la fórmula general [5] o la fórmula general [6]. En la fórmula general [5] y la fórmula general [6], A es una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en una estructura aromática monocíclica, una estructura aromática policíclica, una estructura aromática policíclica condensada y una estructura heterocíclica aromática, que pueden tener un grupo alquilo que contenga 4 o menos átomos de carbono, un grupo hidroxilo o un grupo amino como grupo sustituyente.

Se prefiere el uso de un compuesto de hidrazida de ácido orgánico representado por la fórmula general [5] o la fórmula general [6] porque tiene una estructura de anillo aromático en su molécula, lo que hace que la cadena principal molecular sea más rígida que la de las hidrazidas alifáticas, lo que sirve para producir una resina epoxídica curada con resistencia térmica alta. También se prefiere el uso de un compuesto de hidrazida de ácido orgánico representado

5 por la fórmula general [5] o la fórmula general [6] porque tiene una mayor reactividad con resinas epoxídicas que las hidrazidas alifáticas y sirve para producir una composición de resina epoxídica con gran efecto de reducción del flujo de resina.

En el presente documento, los ejemplos de la estructura aromática monocíclica adoptada como A en la fórmula general [5] o la fórmula general [6] incluyen el anillo de benceno, anillos aromáticos policíclicos tales como el anillo de bifenilo y el anillo de trifenilo, y anillos aromáticos policíclicos condensados tales como el anillo de naftaleno, el anillo de antraceno, y anillos formados a través de la condensación del anillo de benceno y un anillo insaturado de cinco miembros.

15 Los anillos heterocíclicos aromáticos que pueden servir como A en la fórmula general [5] y la fórmula general [6] incluyen un anillo de piridina, un anillo de pirazina, un anillo de pirimidina, un anillo de quinolina, un anillo de quinoxalina, un anillo de naftiridina, un anillo de pirimidopirimidina, un anillo de benzoquinolina, un anillo de fenantrolina, un anillo de imidazol, un anillo de oxazol, un anillo de oxadiazol, un anillo de triazol, un anillo de tiazol, un anillo de tiadiazol, un anillo de benzoxazol, un anillo de benzotiazol, un anillo de bencimidazol y un anillo de fenantroimidazol.

Los ejemplos preferidos de un compuesto de hidrazida de ácido orgánico de este tipo incluyen hidrazida de ácido 3-hidroxi-2-naftoico, 2,6-naftalen dicarbodihidrazida, hidrazida de ácido salicílico, dihidrazida de ácido tereftálico y dihidrazida de ácido isoftálico. Estos compuestos de hidrazida de ácido orgánico pueden usarse como una mezcla de

25 dos o más de los mismos según se requiera.

Para la presente invención, las cantidades del agente de curado [D] de resina epoxídica y los compuestos de hidrazida de ácido orgánico que han de añadirse se controlan de manera que el número total de átomos de hidrógeno activos contenidos en los mismos esté preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,3, más preferentemente de 0,8 a 1,2, por grupo epoxi en la resina epoxídica [A] y la resina epoxídica [B]. En el presente documento, un átomo de hidrógeno activo se refiere a un átomo de hidrógeno altamente reactivo unido a nitrógeno, oxígeno o azufre en un compuesto orgánico y, por ejemplo, el grupo amino tiene dos átomos de hidrógeno activos. En el caso de una hidrazida, solo los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de nitrógeno terminales contribuyen a la reacción con grupos epoxi y, en consecuencia, se supone que un grupo hidrazida tiene dos átomos de hidrógeno activos en los cálculos. Se prefiere una relación entre los grupos epoxi y los átomos de hidrógeno activos en el intervalo mencionado anteriormente porque

30 permite obtener un producto de resina curada con una resistencia térmica y un módulo elástico altos.

Para la presente invención, también puede añadirse un compuesto de hidrazida distinto de los compuestos de hidrazida de ácido orgánico incluidos en la fórmula general [5] o la fórmula general [6] según se requiera. Los ejemplos de los mismos incluyen carbodihidrazida, hidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido dodecanodioico e hidrazida de ácido propiónico. Al igual que los compuestos de hidrazida de ácido orgánico, estos también pueden actuar eficazmente para mejorar la reactividad de curado de las composiciones de resina. Sin embargo, estos compuestos de hidrazida distintos de los especificados en la fórmula general [5] o la fórmula general [6] representan preferentemente solo el 10 % en masa o

40 menos con respecto a la cantidad total de la composición de resina epoxídica porque si se añaden en grandes cantidades, pueden conducir a un producto de resina curada con resistencia térmica reducida o estabilidad térmica reducida.

Para la presente invención, puede adoptarse una resina epoxídica bifuncional como componente [E] además de los componentes [A] a [D]. La adición de un componente [E] sirve para controlar el equilibrio entre las propiedades mecánicas y la resistencia térmica y ajustar la viscosidad de la resina adecuadamente. No existen limitaciones específicas sobre el componente [E] siempre que sea una resina epoxídica bifuncional, pero los ejemplos de preferencia incluyen una resina epoxídica de tipo bisfenol, una resina epoxídica con una cadena principal de bifenilo, una resina epoxídica con una cadena principal de naftaleno, una resina epoxídica con una cadena principal de binaftaleno y una resina epoxídica de tipo novolac.

50

Los productos disponibles en el mercado de resina epoxídica de tipo bisfenol A que pueden actuar como componente [E] (el componente [E] se denomina ocasionalmente resina epoxídica [E]) incluyen jER (marca comercial registrada) 825, jER (marca comercial registrada) 826, jER (marca comercial registrada) 827, jER (marca comercial registrada) 828, jER (marca comercial registrada) 834, jER (marca comercial registrada) 1001, jER (marca comercial registrada) 1002, jER (marca comercial registrada) 1003, jER (marca comercial registrada) 1004, jER (marca comercial registrada) 1004 AF, jER (marca comercial registrada) 1007, jER (marca comercial registrada) 1009 (todos fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation), Epicron (marca comercial registrada) 850 (fabricado por DIC Corporation), Epotohto (marca comercial registrada) YD-128 (fabricado por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), DER-331 y DER-332 (ambos fabricados por The Dow Chemical Company). Los productos comerciales de resina epoxídica de tipo bisfenol F incluyen jER (marca comercial registrada) 806, jER (marca comercial registrada) 807, jER (marca comercial

60

65

registrada) 1750, jER (marca comercial registrada) 4002, jER (marca comercial registrada) 4004P, jER (marca comercial registrada) 4007P, jER (marca comercial registrada) 4009P (todos fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation), Epicron (marca comercial registrada) 830 (fabricado por DIC Corporation), Epotohto (marca comercial registrada) YD-170, Epotohto (marca comercial registrada) YD-175, Epotohto (marca comercial registrada) YDF2001 y Epotohto (marca comercial registrada) YDF2004 (todos fabricados por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.).

La resina epoxídica [E] representa preferentemente de 5 a 40 partes en masa con respecto a la cantidad total de las resinas epoxídicas, que representa 100 partes en masa, porque servirá para obtener un material compuesto con buenas propiedades mecánicas.

La composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención puede contener partículas que contengan una resina termoplástica como componente principal que represente el 50 % en masa o más. Dichas partículas que contienen una resina termoplástica como componente principal se añaden con el objetivo de garantizar la resistencia al impacto en el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención. En general, un material compuesto reforzado con fibra tiene una estructura laminada y, si se aplica un impacto al mismo, se produce una tensión alta entre las capas para provocar daños por deslaminación. Por tanto, cuando se desea potenciar la resistencia al impacto contra los impactos del exterior, un buen método es aumentar la tenacidad de las capas de resina (en lo sucesivo en el presente documento, denominadas ocasionalmente capas de resina interlaminares) formadas entre las capas de fibra de refuerzo en el material compuesto reforzado con fibra. Para la presente invención, la adición del componente [C] tiene por objeto una potenciación selectiva adicional de la tenacidad de las capas de resina interlaminares en el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención. La resina termoplástica utilizada como componente principal de las partículas anteriores puede ser idéntica o diferente de la resina termoplástica utilizada como componente [C].

Los ejemplos de preferencia de la resina termoplástica utilizada como componente de las partículas incluyen poliamida, poliimida y similares, de los cuales la poliamida es la que más se prefiere porque tiene una tenacidad tan alta que sirve para una gran mejora en la resistencia al impacto. Los ejemplos de preferencia de dicha poliamida incluyen poliamida 12, poliamida 11, poliamida 6, poliamida 66, copolímero de poliamida 6/12 y polímeros de poliamida parcialmente modificados con un compuesto epoxídico en una estructura IPN (red de polímeros interpenetrantes, por sus siglas en inglés) (poliamida semi-IPN) como se describe en el Ejemplo 1 de la Publicación de Patente Japonesa No Examinada (Kokai) N.º HEI 01-104624. Con respecto a la forma de las partículas de resina termoplástica, pueden ser partículas esféricas, partículas no esféricas o partículas porosas, de las cuales se prefieren las partículas esféricas debido a que garantizan una viscoelasticidad alta porque evitan el deterioro de las propiedades de flujo de la resina, y también garantizan una resistencia al impacto alta mediante la eliminación de los posibles puntos de partida de las concentraciones de tensión.

Los productos comerciales útiles de partículas de poliamida incluyen SP-500, SP-10, TR-1, TR-2, 842P-48 y 842P-80 (todos fabricados por Toray Industries, Inc.), Orgasol (marca comercial registrada) 1002D, 2001UD, 2001EXD, 2002D, 3202D, 3501D y 3502D (todos fabricados por Arkema K.K.), Grilamide (marca comercial registrada) TR90 y TR55 (ambos fabricados por EMS-Chemie), TROGAMID (marca comercial registrada) CX7323, CX9701 y CX9704 (todos fabricados por Degussa AG). Estos materiales de partículas de poliamida pueden usarse individualmente o puede usarse una pluralidad de los mismos en combinación.

Para realizar una potenciación selectiva de la tenacidad de las capas de resina interlaminares en el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención, es deseable que las partículas que contienen una resina termoplástica como componente principal estén restringidas dentro de las capas de resina interlaminares. Una técnica preferida para restringir partículas en capas de resina interlaminares es apilar capas de material preimpregnado que contenga partículas sobre la superficie de la fibra o en la composición de resina epoxídica. Las partículas que contienen una resina termoplástica como componente principal tienen preferentemente un diámetro de partícula promedio en número en el intervalo de 5 a 50 μm , más preferentemente en el intervalo de 7 a 40 μm y aún más preferentemente en el intervalo de 10 a 30 μm . Un diámetro de partícula promedio controlado a 5 μm o más sirve para evitar que las partículas entren en los haces de fibras de refuerzo y les permita permanecer en la superficie de la fibra de carbono o en la composición de resina entre las capas de epoxi en el material compuesto reforzado con fibra resultante, mientras que un diámetro de partícula promedio en número controlado a 50 μm o menos sirve para formar una capa de resina matriz con un espesor adecuado sobre la superficie del material preimpregnado y, además, para garantizar un contenido adecuado en masa de fibra en el material compuesto reforzado con fibra resultante.

Si la composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención se usa como resina matriz de material preimpregnado, la viscosidad de la resina, que es un indicador de la fluidez de la resina, se mide como se ha descrito anteriormente. Específicamente, en un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica, se usan placas planas paralelas con un diámetro de 40 mm como placas de guía superior e inferior y una composición de resina epoxídica se ajusta de manera que la distancia entre las placas superior e inferior sea de 1 mm, permitiendo de este modo medir la viscosidad a 80 °C a una frecuencia angular de 3,14 rad/s. Si es de 0,5 Pa·s o más, será posible impedir que se produzca un flujo excesivo de resina durante el moldeo de un material compuesto reforzado con fibra y evitar una gran variación en el contenido de fibra de refuerzo. Si la viscosidad es de 200 Pa·s o menos, por otro lado, la fibra de refuerzo puede impregnarse suficientemente con la composición de resina epoxídica durante la producción de material

preimpregnado, y el material compuesto reforzado con fibra resultante no contendrá huecos significativos, evitando de este modo que se produzca una disminución de la resistencia en el material compuesto reforzado con fibra. Por tanto, la viscosidad de la composición de resina epoxídica está en el intervalo de 5 a 100 Pa·s para garantizar una buena manipulabilidad.

5 En un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica, se usan placas planas paralelas con un diámetro de 25 mm como placas de guía superior e inferior y una composición de resina epoxídica se ajusta de manera que la distancia entre las placas superior e inferior sea de 1 mm. A una frecuencia de 3,14 rad/s, la temperatura aumenta de 40 °C a 120 °C a una velocidad de 1,5 °C/min y se mantiene constante a una temperatura de 120 °C durante 1 hora, seguido de medición de la viscosidad de la composición de resina epoxídica (en lo sucesivo en el presente documento denominada viscosidad después de 1 hora de retención a 120 °C o η_{120h}), que está preferentemente en el intervalo de 10 a 50 Pa·s para garantizar un flujo de resina adecuado durante el moldeo de estructuras alveolares. Se prefiere un valor en este intervalo porque garantiza una fluidez de la resina adecuada para conseguir una adhesividad alta al material de núcleo alveolar y buenas propiedades mecánicas en los artículos moldeados finales.

15 La composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención puede combinarse con fibras de carbono para su uso como material compuesto reforzado con fibra de carbono. Puede adoptarse cualquier tipo conocido de fibras de carbono, pero las fibras de carbono que han de usarse muestran preferentemente una resistencia de la hebra de 3.000 MPa o más y 7.500 MPa o menos en el ensayo de tracción de la hebra y tienen un módulo elástico de 200 GPa o más y 450 GPa o menos. En el presente documento, el ensayo de tracción de la hebra se realiza de acuerdo con la norma JIS R 7601 (1986) usando una muestra de ensayo preparada impregnando haces de fibras de carbono con una resina matriz compuesta por los componentes que se mencionan a continuación y curándola durante 35 minutos a una temperatura de 130 °C.

- 25 • Carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano (por ejemplo, Celoxide 2021P fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.): 100 partes en masa
- Trifluoruro de boro monoetil amina (por ejemplo, un producto fabricado por Stella Chemifa Corporation): 3 partes en masa
- 30 • acetona (por ejemplo, un producto fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.): 4 partes en masa

El número de filamentos en la fibra de carbono es preferentemente de 1.000 a 100.000, más preferentemente de 3.000 a 50.000. Se requerirán operaciones complicadas para la producción de material preimpregnado si el número de filamentos de fibra de carbono es inferior a 1000, mientras que será difícil infiltrar resina entre los filamentos, lo que posiblemente conducirá a una impregnación escasa, si el número de filamentos de fibra de carbono es superior a 100.000.

Las fibras de carbono están preferentemente en forma de fibras continuas paralelas en una dirección o tejidos de ligamento tafetán, ligamento satén o ligamento sarga, y las capas están formadas preferentemente por dichas fibras de carbono. En el presente documento, las fibras continuas se refieren a fibras con una longitud promedio de 10 mm.

40 Cuando la composición de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención se usa para producir un material compuesto reforzado con fibra, una base de fibra puede impregnarse con una resina de antemano para formar un material preimpregnado que se ha de moldear mediante un método como se describe más adelante.

45 El material preimpregnado de acuerdo con la presente invención está en forma de un material base de fibras de carbono, tal como una lámina de fibras de carbono continuas en paralelo en una dirección y un tejido de fibra de carbono, que están impregnados con una composición de resina epoxídica, una base de fibra de carbono con al menos una superficie provista de una capa de resina de una composición de resina epoxídica, o una base de fibra de carbono parcialmente impregnada con una composición de resina epoxídica llevando la parte restante la composición al menos sobre una superficie de la misma. Se prefiere que la composición de resina epoxídica inmediatamente después de la impregnación o la unión tenga fluidez con el fin de garantizar una mejor aptitud para el moldeo en el moldeo del material preimpregnado en una forma predeterminada.

55 Dicho material preimpregnado puede producirse mediante el método en húmedo, el método de fusión en caliente, etc., que se describen a continuación. El método en húmedo incluye las etapas de sumergir una base de fibra de refuerzo en una solución de una composición de resina epoxídica y un disolvente, sacarla y evaporar el disolvente usando un horno, etc., mientras que el método de fusión en caliente incluye las etapas de calentar una composición de resina epoxídica para reducir la viscosidad e impregnar directamente la fibra de refuerzo con ella, o las etapas de recubrir papel antiadhesivo, película o similar con la composición de resina epoxídica para preparar una lámina delgada, uniéndola a uno o ambos lados de una capa de fibra de refuerzo y presionándolos mientras se calienta de manera que la composición de resina epoxídica se transfiera para impregnar la fibra de refuerzo. Se prefiere el método de fusión en caliente porque el material preimpregnado resultante estará sustancialmente exento de disolvente residual.

65 La cantidad de fibra de carbono por unidad de superficie de una lámina de material preimpregnado es preferentemente de 70 a 1.000 g/m². Si esta cantidad de fibra de carbono es inferior a 70 g/m², debe apilarse una mayor cantidad de

láminas para garantizar el espesor necesario cuando se moldea material compuesto reforzado con fibra de carbono, conduciendo posiblemente a una operación problemática. Si esta cantidad de fibra de carbono es superior a 1.000 g/m², por otro lado, el material preimpregnado tiende a tener malas propiedades de caída. El contenido de fibra de carbono en el material preimpregnado es preferentemente del 30 al 90 % en masa, más preferentemente del 35 al 85 % en masa y aún más preferentemente del 40 al 80 % en masa. Se prefiere un contenido de fibra de carbono del 30 % en masa o más porque garantiza un aprovechamiento eficaz de la resistencia específica y el módulo específico altos que representan buenas características de los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono, mientras que se prefiere un contenido del 90 % en masa o menos porque permite la producción fácil de moldeados uniformes.

Cuando se usa un tejido de fibra de carbono como base de fibra, los huecos presentes en las intersecciones de los hilos de urdimbre y trama en el tejido de fibra de carbono representan el 5 % o menos en el momento de la producción de material preimpregnado. La superficie del material preimpregnado de tejido se fotografía con un microscopio estereoscópico mientras se aplica luz al otro lado del material preimpregnado de tejido. Los hilos de tejido son de color negro y los huecos son de color blanco en el patrón de luz penetrante formado en la fotografía del tejido. En una imagen procesada por imágenes, se mide toda el área S1 y el área de las regiones de color blanco (huecos), S2, y se calcula la proporción de los huecos como S2/S1.

Las capas del material preimpregnado mencionado anteriormente se apilan y la resina se cura calentando mientras se aplica una presión a la pila, produciendo de este modo el material compuesto reforzado con fibra de carbono de acuerdo con la presente invención. En el presente documento, la aplicación de calor y presión puede realizarse mediante el uso de un método adecuado, tal como moldeo por presión, moldeo en autoclave, moldeo por embolsado, moldeo mediante cinta de envoltura y moldeo por presión interna. En el método de moldeo mediante cinta de envoltura, una barra central, tal como un mandril, se enrolla con una lámina de material preimpregnado para producir un tubo de material compuesto reforzado con fibra de carbono, y este método es adecuado para fabricar productos similares a barras incluyendo varillas de palos de golf y cañas de pescar. Más específicamente, un mandril se enrolla con una lámina de material preimpregnado y se enrolla adicionalmente con una cinta de envoltura de película de resina termoplástica para cubrir la lámina de material preimpregnado de manera que la lámina de material preimpregnado se asegure y se presione, seguido de calentamiento y curado de la resina en un horno y retirada de la barra central para proporcionar un material tubular. En el método de moldeo por presión interna, una preforma formada por un miembro de aplicación de presión interna, tal como un tubo de resina termoplástica enrollado con una lámina de material preimpregnado, se fija en un molde, y se introduce gas a presión alta en el miembro de aplicación de presión interna para aplicar presión calentando al mismo tiempo el molde para producir un artículo moldeado. Este método se prefiere para el moldeo de artículos de formas complicadas, tales como varillas para palos de golf, bates y raquetas para tenis o bádminton.

Con respecto a la temperatura de curado y el período de tiempo para moldear el material compuesto reforzado con fibra de carbono de acuerdo con la presente invención en un autoclave u horno, las condiciones óptimas de temperatura y tiempo difieren dependiendo del tipo y la cantidad de agente de curado y catalizador de curado utilizados, pero el curado se realiza preferentemente durante 0,5 a 8 horas a una temperatura de 120 °C a 220 °C cuando se produce un producto con resistencia térmica a 130 °C o más. Se prefiere que el calentamiento se realice a una velocidad de calentamiento de 0,1 °C/min a 10 °C/min. Una velocidad de calentamiento de menos de 0,1 °C/min puede dar como resultado un período de tiempo muy largo necesario para alcanzar una temperatura de curado prevista, conduciendo posiblemente a una aptitud para el moldeo baja. Una velocidad de calentamiento de más de 10 °C/min, por otro lado, provocará una distribución desigual de la temperatura sobre la fibra de refuerzo debido a la influencia de flujos de aire y a la generación de calor interno, posiblemente haciendo imposible proporcionar un producto curado uniforme.

La presurización o despresurización no es esencial cuando se moldea el material compuesto reforzado con fibra de carbono de acuerdo con la presente invención, pero la presurización o despresurización puede realizarse según se necesite. En algunos casos, la presurización o despresurización tiene efectos buenos, incluyendo la mejora de la calidad de la superficie, el control de la formación de huecos internos y la mejora del contacto con otro metal, plástico o material compuesto reforzado con fibra que ha de unirse durante la etapa de curado.

El material compuesto reforzado con fibra de carbono de acuerdo con la presente invención puede usarse favorablemente en una amplia diversidad de aplicaciones incluyendo miembros de estructuras de aviones, palas de molinos de viento, placas exteriores de automóviles, piezas de ordenadores tales como placas de CI y carcasas de ordenadores portátiles, y artículos deportivos tales como varillas de palos de golf y raquetas de tenis.

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle a continuación con referencia a Ejemplos. Los métodos utilizados para medir diversas propiedades físicas se describen a continuación. La medición se realizó en un ambiente con una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50 % a menos que se especifique lo contrario. Los Ejemplos de Referencia 5, 6, 8, 12 y 16 no ilustran la reivindicación 1.

Componente [A]

Una resina epoxídica representada por la fórmula general [1] o [4] en donde X es un grupo metileno; Y es una cadena principal de naftaleno; y Z es una cadena principal de naftaleno.

- 5 • Epicron (marca comercial registrada) HP-4770 (epoxi de tipo bisnaftaleno, fabricado por DIC Corporation, equivalente de epoxi 205). De acuerdo con la Publicación de Patente Japonesa No Examinada (Kokai) N.º 2011-213784, Epicron HP-4770 contiene formas difuncionales y tetrafuncionales de resina epoxídica de tipo bisnaftaleno. Una resina epoxídica representada por la fórmula general [1] o [4] en donde X es un grupo metileno; Y es una cadena principal de tolueno; y Z es una cadena principal de naftaleno.
- 10 • NC-7300L (epoxi de tipo naftol, fabricado por Nagase ChemteX Corporation, equivalente de epoxi 220)

Componente [B]

- 15 • Araldite (marca comercial registrada) MY721 (tetraglicidil diaminodifenil metano, fabricado por Huntsman Advanced Materials GmbH, equivalente de epoxi 112)
- TGDDS (tetraglicidil diaminodifenil sulfona, fabricada por Konishi Chemical Ind. Co., Ltd., equivalente de epoxi 112)
- Araldite (marca comercial registrada) MY0510 (triglicidil-p-aminofenol, fabricado por Huntsman Advanced Materials GmbH, equivalente de epoxi 100)
- 20 • Araldite (marca comercial registrada) MY0600 (triglicidil-m-aminofenol, fabricado por Huntsman Advanced Materials GmbH, equivalente de epoxi 105)

Componente [C]

- 25 • Sumikaexcel (marca comercial registrada) PES5003P (polietersulfona protegida con hidroxilo, fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tv 225 °C)
- Virantage (marca comercial registrada) VW-10700 RP (polietersulfona protegida con hidroxilo, fabricada por Solvay Advanced Polymers, Tv 220 °C)
- Sumikaexcel (marca comercial registrada) PES7600P (polietersulfona protegida con cloro, fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tv 225 °C)
- 30 • Virantage (marca comercial registrada) VW-30500RP (polisulfona, fabricada por Solvay Advanced Polymers, Tv 205 °C)
- ULTEM (marca comercial registrada) 1010 (polieterimida, fabricada por Sabic Innovative Plastics, Tv 215 °C)

Componente [D]

- 35 • 3,3'-DAS (3,3'-diaminodifenil sulfona, fabricada por Mitsui Fine Chemical, Inc., equivalente de hidrógeno activo 62, sólida a 23 °C)
- Seikacure S (4,4'-diaminodifenil sulfona, fabricada por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd., equivalente de hidrógeno activo 62, sólida a 23 °C)
- 40 • Lonzacure (marca comercial registrada) MIPA (4,4'-metileno bis(2-metil-6-isopropil) benceno amina, fabricada por Lonza, equivalente de hidrógeno activo 78, sólida a 23 °C)

Compuesto de hidrazida de ácido orgánico

- 45 • Dihidrazida de ácido isoftálico, fabricada por Otsuka Chemical Co., Ltd.

Componente [E]

- 50 • jER (marca comercial registrada) 807 (epoxi de tipo bisfenol F, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente de epoxi 170)
- jER (marca comercial registrada) 825 (epoxi de tipo bisfenol A, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente de epoxi 175)

Partículas de resina termoplástica

55 Se trituró y se clasificó Grilamide (marca comercial registrada) TR55 (fabricado por EMS-Chemie) usando una máquina trituradora de impacto para proporcionar partículas finas con un diámetro promedio de partículas de 20 µm.

(1) Preparación de composición de resina epoxídica

60 En un amasador, una resina epoxídica como componente [A], una resina epoxídica como componente [B], una resina termoplástica como componente [C] y una resina epoxídica como componente [E] se amasaron mientras se calentaba hasta que el componente [C] se fundió para proporcionar un líquido viscoso transparente. A este líquido se le añadió un agente de curado utilizado como componente [D] y se continuó amasando para proporcionar una composición de resina epoxídica. Los componentes y sus proporciones utilizados en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se muestran en las Tablas 1 a 5.

65

(2) Medición de la viscosidad a 80 °C (η_{80}) de la composición de resina epoxídica y medición de su viscosidad después de 1 hora de retención a 120 °C (η_{120h})

5 La viscosidad de la composición de resina epoxídica se midió mediante una máquina de medición de viscoelasticidad dinámica (ARES-G2, fabricada por TA Instruments). Se colocó una muestra de ensayo de la composición de resina epoxídica entre las guías de medición superior e inferior, que estaban en la forma de placas planas paralelas con un diámetro de 40 mm, de manera que la distancia entre las placas de guía superior e inferior fuera de 1 mm y se tomaron medidas a una frecuencia angular de 3,14 rad/s. El calentamiento de 40 °C a 120 °C se realizó a una velocidad de 1,5 °C/min y se determinó la viscosidad a 80 °C, η_{80} . Excepto por el uso de placas planas paralelas con un diámetro de 25 mm, se realizó el mismo procedimiento para calentar de 40 °C a 120 °C a una velocidad de 1,5 °C/min, seguido de mantenimiento de la temperatura de 120 °C durante 1 hora para determinar la viscosidad después de 1 hora de retención a 120 °C (η_{120h}).

15 (3) Ensayo de flexión del producto de resina curada

Una composición de resina no curada se desespumó al vacío y se curó a una temperatura de 180 °C durante 2 minutos en un molde que tenía un espaciador de 2 mm de espesor de Teflón (marca comercial registrada) ajustado para producir un producto con un espesor de 2 mm. El producto de resina curado resultante con un espesor de 2 mm se cortó a un ancho de $10 \pm 0,1$ mm y una longitud de 60 ± 1 mm para preparar una pieza de ensayo. Se realizó un ensayo de flexión de tres puntos con una distancia de tramo de 32 mm de acuerdo con JIS-K7171 (1994) mediante el uso un instrumento de ensayo universal de tipo Instron (fabricado por Instron Corporation) para medir el módulo elástico. Se tomaron seis mediciones ($N = 6$) y se calculó su promedio.

25 (4) Ensayo de flexión del producto de resina curada que contenía humedad en un ambiente de temperatura alta

Una pieza de ensayo preparada con el mismo tamaño que se describió en el párrafo (3) se sumergió en un baño con temperatura controlada a 98 °C durante 20 horas y, posteriormente, el baño con temperatura controlada se colocó en el instrumento de ensayo universal de tipo Instron (fabricado por Instron Corporation) descrito en el párrafo (3) ajustado a 121 °C. Se mantuvo en el entorno del tanque durante 3 minutos, seguido de la medición del módulo elástico en las mismas condiciones de medición que en el párrafo (3).

(5) Temperatura de transición vítrea (T_v) del producto de resina curada

35 La temperatura de transición vítrea T_v del producto de resina curada preparada en el párrafo (3) se determinó como la temperatura de punto medio medida mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) de acuerdo con la norma JIS K7121 (1987).

(6) Preparación de material preimpregnado de tejido

40 La composición de resina epoxídica preparada en el párrafo (1) anterior se extendió sobre un trozo de papel antiadhesivo para preparar una película de resina con una metsuke de resina predeterminada. Las láminas de esta película de resina se colocaron en una máquina de producción de material preimpregnado para intercalar una lámina de un tejido de fibra de refuerzo y se calentaron a presión de manera que el tejido se impregnase con la composición de resina termoendurecible para proporcionar un material preimpregnado de tejido con una fibra metsuke de 193 g/m² y un contenido de resina del 38 % en masa. En el presente documento, el tejido de fibra de refuerzo utilizado fue un tejido de trama lisa Torayca (marca comercial registrada) T400H-3K (3.000 fibras, resistencia a la tracción 4.410 MPa, módulo de tracción 250 MPa, alargamiento a la tracción 1,8 %).

50 (7) Ensayo de tracción del material compuesto reforzado con fibra

Se apilaron nueve láminas del material preimpregnado de tejido con sus hilos de urdimbre alineados en la misma dirección y se curaron en un autoclave mediante calentamiento durante 2 horas a una temperatura de 180 °C a una presión de 6,10 kgf/cm² Pa para preparar un material compuesto. Una pieza de ensayo con un ancho de $25 \pm 0,5$ mm, una longitud de $250 \pm 1,0$ mm y un tramo de lengüeta a lengüeta de $130 \pm 1,0$ mm se preparó a partir del material compuesto resultante y la resistencia a la tracción de urdimbre se midió de acuerdo con la norma EN2597B.

(8) Ensayo de compresión del material compuesto reforzado con fibra

60 Se apilaron nueve láminas del material preimpregnado de tejido con sus hilos de urdimbre alineados en la misma dirección y se moldearon en las mismas condiciones de moldeo que en el párrafo (7) para preparar un material compuesto, a partir del cual se preparó una pieza de ensayo con un ancho de $12,5 \pm 0,2$ mm, una longitud de 75 a 80 mm y un tramo de lengüeta a lengüeta de $5,25 \pm 0,25$ mm, seguido de la medición de la resistencia a la compresión de la urdimbre de acuerdo con la norma EN2597B.

65 (9) Ensayo de resistencia al impacto del material compuesto reforzado con fibra

5 En primer lugar, se apilaron 24 láminas del material preimpregnado de tejido de forma pseudoisotrópica con sus direcciones alineadas a $[45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]_{3s}$ (representando el símbolo s simetría especular), donde 0° es la dirección de la urdimbre, y se moldearon en las mismas condiciones de moldeo que en el párrafo (7) para preparar un material compuesto, a partir del cual se preparó una pieza de ensayo con un ancho de $100 \pm 0,2$ mm y una longitud de $150 \pm 0,2$ mm. Se aplicó un impacto de peso de caída en el centro con un peso de 5,4 kg cayendo desde una altura de 468 mm y después la pieza de ensayo se comprimió con una velocidad de la cruceta de 0,5 mm/min usando una guía de compresión de acuerdo con la norma SACMA SRM 2R-94 para determinar la resistencia a la compresión. Se tomaron seis mediciones ($N = 6$) y se calculó su promedio.

10 [Tabla 1]

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo de ref. 5	Ejemplo de ref. 6	Ejemplo 7	Ejemplo de ref. 8
Componente [A]								
HP-4770	30	10	40	30			30	
NC-7300L					30	10		20
Componente [B]								
MY721	70	90				90		80
TGDDS			60	70				
MY0510							70	
MY0600					70			
Componente [C]								
PES5003P	10							
VW-10700RP						10	10	
PES7600P			10	10				
VW-30500RP		10						20
ULTEM@1010					10			
Componente [D]								
3,3'-DAS	45	45	45		50	50	50	50
Seikacure S			45					
Lonzacure@MIPA				45				
Componente [E]								
jER@807								
jER@825								

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo de ref. 5	Ejemplo de ref. 6	Ejemplo 7	Ejemplo de ref. 8
Cantidad de [C] con respecto al total (100 partes en masa) de [A] + [B] + [E]	10	10	10	10	10	10	10	20
Cantidad de resina epoxídica [E] con respecto al total (100 partes en masa) de resinas epoxídicas [A] + [B] + [E]	0	0	0	0	0	0	0	0
Módulo elástico del producto de resina curada [GPa]	4,4	4,5	4,2	4,3	4,6	4,3	4,3	4,2
Módulo elástico del producto de resina curada en entorno de humectación a temperatura alta [GPa]	3,1	3,2	2,9	3,0	2,7	3,0	3,2	3,0
Tv del producto de resina curada [°C]	217	225	186	223	201	227	200	225
Resistencia a la tracción de la urdimbre [MPa]	734	711	833	716	785	705	787	760
Resistencia a la compresión de la urdimbre [MPa]	884	895	865	875	901	882	880	871

Las cifras sin unidades en la Tabla están en partes por masa.

[Tabla 2]

	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo de ref. 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo de ref. 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Componente [A]											
HP-4770	30	20	20		20	20	30		40	30	25
NC-7300L				30				20			
Componente [B]											
MY721					60	40				70	70
TGDDS		80		70			60				
MY0510	70				20	40		70	30		
MY0600			80								
Componente [C]											
PES5003P	10								10	1	10
VW-10700RP							10				
PES7600P				10							
VW-30500RP		10			10	10					
ULTEM®1010			10					10			
Componente [D]											
3.3'-DAS			50		45	50		35	40	45	45
Seikacure S	70	45					50				
Lonzacure®MIPA				50							
Componente [E]											
JER®807								10	30		5
JER®825							10				

(continuación)

	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo de ref. 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo de ref. 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Cantidad de [C] con respecto al total (100 partes en masa) de [A] + [B] + [E]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	1	10
Cantidad de resina epoxídica [E] con respecto al total (100 partes en masa) de resinas epoxídicas [A] + [B] + [E]	0	0	0	0	0	0	10	10	30	0	5
Módulo elástico del producto de resina curada [GPa]	4,0	4,4	5,0	4,0	4,6	4,5	4,1	4,2	4,1	4,5	4,3
Módulo elástico del producto de resina curada en entorno de humectación a temperatura alta [GPa]	2,6	3,1	3,0	2,8	3,0	2,9	2,8	2,7	2,9	3,2	3,0
Tv del producto de resina curada [°C]	227	225	195	219	209	211	219	198	188	215	214
Resistencia a la tracción de la urdimbre [MPa]	704	710	804	729	760	753	729	795	825	741	744
Resistencia a la compresión de la urdimbre [MPa]	853	885	934	851	904	896	858	870	861	895	878
Las cifras sin unidades en la Tabla están en partes por masa.											

[Tabla 3]

Componente [A]	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
HP-4770							50
NC-7300L		100	50	40		60	
Componente [B]							
MY721				60			
TGDDS							
MY0510	100		10			20	
MY0600					60		
Componente [C]							
PES5003P							
VW-10700RP		10				10	
PES7600P			10				
VW-30500RP	10						
ULTEM®1010							
Componente [D]							
3,3'-DAS		30	35				
Seikacure S					45	35	45
Lonzacure®MIPA	50			50			
Componente [E]							
JER®807			40				
JER®825					40	20	50
Cantidad de [C] con respecto al total (100 partes en masa) de [A] + [B] + [E]	10	10	10	0	0	10	0

(continuación)

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Cantidad de resina epoxidica [E] con respecto al total (100 partes en masa) de resinas epoxidicas [A] + [B] + [E]	0	0	40	0	40	20	50
Módulo elástico del producto de resina curada [GPa]	3,7	3,2	3,6	3,3	3,7	2,8	3,1
Módulo elástico del producto de resina curada en entorno de humectación a temperatura alta [GPa]	2,4	2,6	2,7	2,3	2,4	2,1	2,0
Tv del producto de resina curada [°C]	221	213	177	239	202	219	197
Resistencia a la tracción de la urdumbre [MPa]	723	747	858	617	733	729	797
Resistencia a la compresión de la urdumbre [MPa]	827	784	816	791	830	754	776

Las cifras sin unidades en la Tabla están en partes por masa.

ES 2 817 409 T3

[Tabla 4]

	Ejemplo 1	Ejemplo 20
Componente [A]		
HP-4770	30	30
NC-7300L		
Componente [B]		
MY721	70	70
TGDDS		
MY0510		
MY0600		
Componente [C]		
PES5003P	10	10
VW-10700RP		
PES7600P		
VW-30500RP		
ULTEM®1010		
Componente [D]		
3,3'-DAS	45	45
Seikacure S		
Lonzacure®MIPA		
Componente [E]		
jER®807		
jER®825		
Cantidad de [C] con respecto al total (100 partes en masa) de [A] + [B] + [E]	10	10
Cantidad de resina epoxídica [E] con respecto al total (100 partes en masa) de resinas epoxídicas [A] + [B] + [E]	0	0
Partículas con termoplasticidad		
Partículas finas de Grilamide® TR55	0	10
Módulo elástico del producto de resina curada [GPa]	4,4	4,1
Módulo elástico del producto de resina curada en entorno de humectación a temperatura alta [GPa]	3,1	2,7
Tv del producto de resina curada [°C]	217	205
Resistencia a la tracción de la urdimbre [mPa]	734	772
Resistencia a la compresión de la urdimbre [mPa]	884	861
Resistencia al impacto [mpa]	224	245
Las cifras sin unidades en la Tabla están en partes por masa.		

[Tabla 5]

	Ejemplo 18	Ejemplo 21
Componente [A]		
HP-4770	30	30
NC-7300L		
Componente [B]		
MY721	70	70
TGDDS		
MY0510		
MY0600		
Componente [C]		
PES5003P	1	1
VW-10700RP		
PES7600P		
VW-30500RP		
ULTEM®1010		
Componente [D]		
3,3'-DAS	45	45
Seikacure S		
Lonzacure®MIPA		
Acelerador del curado		
dihidrazida de ácido isoftálico		7
Componente [E]		
jER®807		
jER®825		
Cantidad de [C] con respecto al total (100 partes en masa) de [A] + [B] + [E]	1	1
Cantidad de resina epoxídica [E] con respecto al total (100 partes en masa) de resinas epoxídicas [A] + [B] + [E]	0	0
Proporción de acelerador de curado con respecto a la cantidad total de composición de resina epoxídica ([A] + [B] + [C] + [D] + acelerador de curado + [E]) [% en masa]	0	5
Módulo elástico del producto de resina curada [GPa]	4,5	4,3
Módulo elástico del producto de resina curada en entorno de humectación a temperatura alta [GPa]	3,2	2,6
Tv del producto de resina curada [°C]	215	210
Resistencia a la tracción de la urdimbre [MPa]	741	757
Resistencia a la compresión de la urdimbre [MPa]	895	878
Viscosidad después de 1 hora de retención a 120 °C: η 120h [Pa • s]	9	25
Las cifras sin unidades en la Tabla están en partes por masa.		

Para la presente invención, un producto de resina curada se calificó como aceptable cuando el producto de resina curada tenía un módulo elástico de 4,0 GPa o más; el producto de resina curada tenía un módulo elástico de 2,4 GPa o más en un entorno de humectación a temperatura alta; el producto de resina curada tenía una Tv de 180 °C o más;

tenía una resistencia a la tracción de la urdimbre de 700 MPa o más; y tenía una resistencia a la compresión de la urdimbre de 850 MPa o más.

En todos los ejemplos, se conformó que el valor de η_{80} estaba en el intervalo de 0,5 a 200 Pa·s, que la composición de resina epoxídica puede funcionar eficazmente en la impregnación durante el proceso de preparación de material preimpregnado y que el material preimpregnado resultante tenía una pegajosidad alta para la unión entre láminas de material preimpregnado y la unión entre una lámina de material preimpregnado y una placa de metal.

<Ejemplos 1 a 12 y 18>

Como se muestra en las Tablas 1 y 2, los componentes [A], [B], [C] y [D] se combinaron en los Ejemplos 1 a 12, y los productos de resina curada resultantes y los materiales compuestos reforzados con fibra se sometieron a ensayos. Los resultados obtenidos indicaron que todos tenían buenas propiedades incluyendo el módulo elástico, la T_v , la resistencia a la tracción de la urdimbre y la resistencia a la compresión de la urdimbre.

<Ejemplos 13 y 14>

Como se muestra en la Tabla 2, se realizó el mismo procedimiento que en los Ejemplos 1 a 12 excepto por el uso de un componente [B] de dos elementos y los productos de resina curada resultantes y los materiales compuestos reforzados con fibra se sometieron a ensayos. Los resultados obtenidos indicaron que tenían buenas propiedades.

<Ejemplos 15 a 17 y 19>

Como se muestra en la Tabla 2, se realizó el mismo procedimiento que en los Ejemplos 1 a 12 excepto por el uso de un componente [E] además de los componentes [A], [B], [C] y [D] y los productos de resina curada resultantes y los materiales compuestos reforzados con fibra se sometieron a ensayos. Los resultados obtenidos indicaron que tenían buenas propiedades.

<Ejemplos comparativos 1 a 7>

Como se observa en la Tabla 3, el producto curado obtenido tenía un módulo elástico y una resistencia a la compresión de la urdimbre disminuidos en el Ejemplo comparativo 1, en el que no se usó el componente [A]. El producto de resina curada obtenido tenía un módulo elástico y una resistencia a la compresión de la urdimbre disminuidos en el Ejemplo comparativo 2, en el que no se usó el componente [B]. El producto de resina curada obtenido tenía un módulo elástico y una resistencia a la compresión de la urdimbre disminuidos en el Ejemplo comparativo 3, en el que el contenido del componente [B] era pequeño. El producto de resina curada obtenido tenía un módulo elástico, un módulo elástico en un entorno de humectación a temperatura alta, una resistencia a la tracción en la urdimbre y una resistencia a la compresión en la urdimbre disminuidos en el Ejemplo comparativo 4, en el que no se usó el componente [C]. El producto de resina curada obtenido tenía un módulo elástico bajo y una resistencia a la compresión de la urdimbre disminuida en el Ejemplo comparativo 5, en el que no se usaron ni el componente [A] ni el componente [C]. El producto de resina curada obtenido tenía un módulo elástico, un módulo elástico en un entorno de humectación a temperatura alta y una resistencia a la compresión de la urdimbre disminuidos en el Ejemplo comparativo 6, en el que el componente [A] se añadió en una cantidad excesiva. El producto de resina curada obtenido tenía un módulo elástico, un módulo elástico en un entorno de humectación a temperatura alta y una resistencia a la compresión de la urdimbre disminuidos en el Ejemplo comparativo 7, en el que el componente [E] se añadió en una cantidad excesiva.

[Ejemplo 20]

Como se muestra en la Tabla 4, excepto por la adición de partículas de resina termoplástica cuando se prepara una composición de resina epoxídica, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para proporcionar un material preimpregnado de tejido, a partir del cual se preparó una capa de resina interlaminar para material compuesto reforzado con fibra y se comparó con el Ejemplo 1 en términos de la resistencia al impacto del material compuesto reforzado con fibra producido. Se confirmó que la resistencia al impacto era mayor en el Ejemplo 20, en el que se añadieron partículas de resina termoplástica, que en el Ejemplo 1.

[Ejemplo 21]

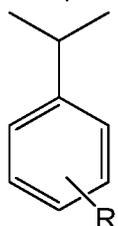
En el Ejemplo 21, excepto por la adición de dihidrazida de ácido isoftálico como compuesto de hidrazida de ácido orgánico cuando se preparó una composición de resina epoxídica como se muestra en la Tabla 5, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 18 para combinar los componentes [A], [B], [C] y [D], medir la viscosidad de la composición de resina epoxídica y someter a ensayo el producto de resina curada resultante y el material compuesto reforzado con fibra. En el Ejemplo 21, donde se añadió dihidrazida de ácido isoftálico, la viscosidad después de 1 hora de retención a 120 °C (η_{120h}) aumentó hasta alcanzar 25 Pa·s en comparación con el Ejemplo 18. Esta viscosidad está en el intervalo altamente preferido para la moldeabilidad alveolar. El módulo elástico en un entorno de humectación a temperatura alta estaba en el intervalo aceptable aunque disminuyó ligeramente como resultado de la adición del compuesto de hidrazida de ácido orgánico.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxídica que comprende al menos los componentes que se mencionan a continuación [A] a [D], representando el componente [A] de 5 a 40 partes en masa, representando el componente [B] de 20 a 95 partes en masa y representando el componente [C] de 1 a 25 partes en masa, con respecto a la cantidad total de las resinas epoxídicas que representaba 100 partes en masa:

[A]: resina epoxídica que tiene dos cadenas principales de naftaleno y principalmente dos grupos epoxi en una unidad de repetición representada por la fórmula general [4].

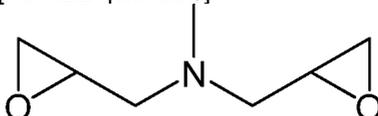
[Fórmula química 2]



[2]

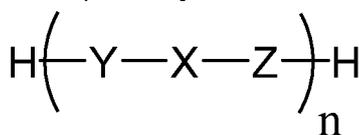
15

[Fórmula química 3]



[3]

[Fórmula química 4]



[4]

20

en donde X en las fórmulas generales [4] es un grupo alquileo que contiene 1 átomo de carbono o un grupo representado por la fórmula general [2]; R en la fórmula general [2] es uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo glicidil éter, un grupo representado por la fórmula general [3], un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo fenilo y un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; Y es una cadena principal de naftaleno; Z es una cadena principal de naftaleno; Y y Z tienen cada uno un grupo glicidil éter, o bien Y o Z tienen un grupo sustituyente representado por la fórmula general [3], y cada unidad de repetición contiene principalmente dos grupos epoxi; el anillo de naftaleno en Y o Z puede estar unido a la cadena principal en la posición orto o la posición meta;

25

[B]: una resina epoxídica de tipo glicidil amina que tiene tres o más grupos glicidilo en una molécula;

30

[C]: resina termoplástica a base de sulfona o a base de imida; y

[D]: agente de curado de resina epoxídica; y

en donde la composición de resina epoxídica tiene una viscosidad de 5 a 100 Pa·s a 80 °C y se mide mediante el método mencionado en la descripción.

35

2. Una composición de resina epoxídica como se expone en la reivindicación 1, en donde el compuesto de hidrazida de ácido orgánico representa del 0,01 al 10 % en masa en el componente [D].

40

3. Una composición de resina epoxídica como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el componente [C] tiene una temperatura de transición vítrea de 180 °C o más.

4. Una composición de resina epoxídica como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente [D] es sólido a 23 °C.

45

5. Una composición de resina epoxídica como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente [D] es una amina aromática.

6. Una composición de resina epoxídica como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente [D] es una poliamina aromática que tiene de uno a cuatro grupos fenilo en una molécula, conteniendo al

menos uno de los grupos fenilo un grupo amino en la posición orto o la posición meta.

5 7. Una composición de resina epoxídica como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente una resina epoxídica bifuncional como componente [E], opcionalmente en donde el componente [E] es una resina epoxídica de tipo bisfenol A o una resina epoxídica de tipo bisfenol F.

10 8. Una composición de resina epoxídica como se expone en la reivindicación 7, en donde el componente [E] representa 5 o más partes en masa y 40 o menos partes en masa con respecto a la cantidad total de los componentes de resina epoxídica que representa 100 partes en masa.

9. Una composición de resina epoxídica como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la viscosidad después de 1 hora de retención a 120 °C, que se indica mediante $\eta_{120\text{ h}}$, es de 10 a 50 Pa·s.

15 10. Un material preimpregnado producido mediante impregnación de fibra de carbono con una composición de resina epoxídica como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Un material preimpregnado como se expone en la reivindicación 10, en donde la fibra de carbono está en forma de tejido.

20 12. Un material compuesto reforzado con fibra de carbono que comprende una composición de resina epoxídica como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y fibra de refuerzo.

13. Un material compuesto reforzado con fibra de carbono como se expone en la reivindicación 12, en donde la fibra de carbono está en forma de tejido.

25 14. Un material compuesto reforzado con fibra de carbono producido mediante curado de material preimpregnado como se expone en las reivindicaciones 10 u 11.