

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 908 294**

51 Int. Cl.:

C08G 59/46 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2018 PCT/JP2018/019448**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2018 WO18216643**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2018 E 18805134 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.02.2022 EP 3632952**

54 Título: **Composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras, y material compuesto reforzado con fibras**

30 Prioridad:

24.05.2017 JP 2017102295

06.10.2017 JP 2017195707

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

28.04.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HONDO, KAZUNORI;
ISHIKAWA, NORIKAZU;
HIRANO, MASANORI y
TOMIOKA, NOBUYUKI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 908 294 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras, y material compuesto reforzado con fibras

5

Campo técnico

La invención se refiere a una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras que sirve adecuadamente en materiales compuestos reforzados con fibras tales como elementos de aeronaves, elementos de naves espaciales y elementos de automóviles, y también se refiere a un material compuesto reforzado con fibras que se produce a partir de la misma.

10

Técnica anterior

Los materiales compuestos reforzados con fibras formados a partir de fibras de refuerzo y resinas de matriz han tenido un uso más amplio en áreas tales como la industria aeroespacial, la fabricación de artículos deportivos y otras industrias en general, ya que pueden diseñarse en varias formas de material aprovechando las buenas características de las fibras de refuerzo y resinas de matriz, y existen varios métodos de producción, tales el proceso de preimpregnado, el proceso de disposición manual, el proceso de bobinado de filamentos, el proceso de pultrusión, el proceso de moldeo por transferencia de resina (RTM) y el proceso de compuesto de moldeo en láminas. En lo sucesivo en el presente documento, la expresión "compuesto de moldeo en láminas" se abreviará ocasionalmente como SMC. El documento JPS6330536 divulga una composición de resina epoxi para un compuesto de moldeo en láminas que comprende: un poliepóxido, dicianidamida, 1-(3,4-diclorofenil)-3,3-dimetildiurea y polimetilen polifenil isocianato.

20

De estos métodos, el proceso de moldeo de SMC, que utiliza una máquina de prensado en caliente para producir un material base intermedio a partir de una resina de matriz y fibras de refuerzo discontinuas, está atrayendo la atención en los últimos años debido a su alta versatilidad y productividad.

25

En el proceso de preimpregnado, que se había usado convencionalmente, las fibras de refuerzo continuas (que pueden estar en forma de fibras unidireccionalmente paralelas, telas tejidas, etc.) se impregnan con resina de matriz para preparar un material base intermedio llamado preimpregnado, y las láminas de preimpregnado se apilan primero en una forma deseada y a continuación se calientan y se presan para curar la resina de matriz para producir un material compuesto reforzado con fibras. Aunque este proceso de preimpregnado es adecuado para producir materiales compuestos reforzados con fibras con la alta resistencia del material requerida para producir elementos estructurales de aeronaves, automóviles y similares, el proceso requiere muchas etapas, incluida la preparación y el apilamiento de preimpregnados, y solo puede servir para la producción de pequeñas cantidades, es decir, no es adecuado para la producción en masa.

30

35

En el proceso de moldeo de SMC, por otro lado, los agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas (frecuentemente con longitudes de fibra de aproximadamente 5 a 100 mm) se impregnan con una composición de resina, que sirve como resina de matriz, para formar una lámina, que a continuación se procesa en la llamada etapa B para preparar un material base intermedio llamado SMC, y a continuación el SMC se calienta y se comprime en un troquel en la forma requerida mientras se cura la resina de matriz, produciendo de este modo un material compuesto reforzado con fibras que tiene una forma prevista.

40

45

Si se dispone de un troquel apropiado, el proceso de moldeo de SMC sirve para la producción rápida de un material compuesto reforzado con fibras sin necesidad de operaciones complicadas para la preparación del preimpregnado y las etapas de apilamiento y, además, tiene la ventaja de una fácil producción de un material compuesto reforzado con fibras con una forma complicada.

50

Las fibras que se pueden utilizar como refuerzo incluyen fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de carbono y fibra de boro. Tanto las resinas termoendurecibles como las resinas termoplásticas pueden servir como resina de matriz, pero las resinas termoendurecibles tienen un uso más amplio porque sirven fácilmente para impregnar la fibra de refuerzo. Como resinas termoendurecibles se usan resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico, resinas de fenol, resinas de bis-maleimida, resinas de cianato, etc. De estas, las resinas epoxi son de amplio uso desde el punto de vista de las propiedades mecánicas tales como la adhesión a la fibra de refuerzo, la estabilidad dimensional y la resistencia y rigidez de los materiales compuestos resultantes.

55

La composición de resina que sirve como resina de matriz en un SMC tiene que tener una viscosidad baja para que pueda impregnar completamente la fibra de refuerzo. Por otro lado, la resina de matriz procesada en la etapa B debe ser tal que la película adherida a cada cara en la etapa de preparación del SMC se pueda extraer fácilmente antes de la etapa de moldeo. Además, el SMC en la etapa de moldeo debe tener buenas propiedades de fluidez que permitan la producción de un material compuesto reforzado con fibras en el que las fibras de refuerzo se dispersen uniformemente en la resina de matriz para garantizar una alta resistencia dinámica. El acortamiento del tiempo de curado de la resina de matriz es un factor esencial para permitir la producción altamente eficiente de un material compuesto reforzado con fibras. Las resinas epoxi tienen una alta resistencia al calor y buenas propiedades

60

65

mecánicas, pero, por otro lado, en comparación con las resinas de éster vinílico etc., son difíciles de procesar en la etapa B hasta tal punto que se puede producir un material compuesto reforzado con fibras en el que las fibras de refuerzo se dispersan uniformemente en la matriz de resina, y además, tienen la desventaja de los largos tiempos de curado. Actualmente se requiere encarecidamente la mejora en estos puntos. Por otro lado, el curado de la resina debe progresar lenta y uniformemente y terminar en un tiempo no muy corto para obtener un material compuesto reforzado con fibras que tenga una buena calidad superficial, lo cual es una propiedad importante cuando se aplica el material a piezas exteriores de automóviles, etc.

En vista de esta situación, un documento divulga una composición de resina que consiste en un compuesto poliisocianato y una resina epoxi que incorpora un éter poliglicídico de sorbitol que contiene un grupo hidroxilo y propone un método para procesarlo en la etapa B sin sufrir una disminución en la resistencia al calor, lo cual es una buena propiedad inherente de las resinas epoxi (Documento de patente 1).

Para conseguir el acortamiento de los periodos de curado, se han realizado estudios sobre la adición de un acelerador de curado y, por ejemplo, se propone el uso combinado de un compuesto de urea y un compuesto orgánico de estaño como método para mejorar el comportamiento del curado (Documento de patente 2).

En los últimos años, asimismo, existe una propuesta de un método que utiliza un compuesto insaturado polimerizable por radicales y un iniciador de fotopolimerización, que se mezclan con una resina epoxi y se exponen a rayos ultravioleta para realizar una fácil conversión en la etapa B y que también sirve para mejorar el rendimiento de curado (Documento de patente 3).

Para producir un material compuesto reforzado con fibras que tenga una buena calidad superficial, existen estudios que investigan la forma de los agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas y proponen, por ejemplo, un método que logra una mayor homogeneidad entre los agregados en forma de haz y las fibras mediante la disposición de los extremos de los agregados en forma de haz y la dirección de alineación de las fibras de refuerzo formando entre ellos un ángulo de 12° (Documento de patente 4).

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

- Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) n.º HEI-5-320303
- Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) n.º SHO-59-219321
- Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) n.º 2016-196590
- Documento de patente 4: Publicación internacional WO 2008/149615

Sumario de la invención

Problemas a resolver mediante la invención

El método mencionado anteriormente descrito en el Documento de patente 1 puede lograr un grado adecuado de conversión en la etapa B como resultado de la formación de unidades de alto peso molecular a través de una reacción entre el poliglicidil éter de sorbitol y el poliisocianato y también desarrollar una alta resistencia al calor, pero no puede conseguir un rendimiento de curado suficientemente alto.

El método descrito en el Documento de patente 2 tiene un efecto en la mejora del rendimiento de curado, pero el efecto no es suficientemente grande y tampoco puede lograr una resistencia al calor suficientemente alta.

El método descrito en el Documento de patente 3 hace un uso efectivo de la fotopolimerización de un compuesto insaturado polimerizable por radicales para lograr una fácil conversión en la etapa B y también sirve para asegurar un aumento en el rendimiento de curado, pero no puede lograr una resistencia térmica suficientemente alta.

En el método descrito en el Documento de patente 4, asimismo, un SMC que consiste en agregados en forma de haz y una resina de éster vinílico dispuestos de manera que los extremos de los agregados en forma de haz de las fibras de refuerzo discontinuas y la dirección de alineación de las fibras de refuerzo forman un ángulo de 12° entre sí, se moldea a presión para producir un material compuesto reforzado con fibras que tiene una alta homogeneidad entre los agregados en forma de haz y la resina y contiene menos huecos, pero dado que la resina de éster vinílico a veces libera una cantidad relativamente elevada de calor inmediatamente después del inicio del curado para provocar un rápido progreso del curado, en algunos casos el curado puede ocurrir rápidamente en algunas partes y lentamente en otras partes durante todo el proceso de curado desde su inicio hasta su finalización, lo que posiblemente tenga una influencia adversa en la calidad de la superficie.

Como se ha descrito anteriormente, existe el problema de la dificultad de las técnicas convencionales para lograr un grado adecuado de conversión en la etapa B a la vez que se logra un curado rápido en poco tiempo y una alta resistencia al calor, y también se requiere una producción estable de materiales compuestos reforzados con fibras que

tengan una calidad superficial y una resistencia a la flexión mejoradas.

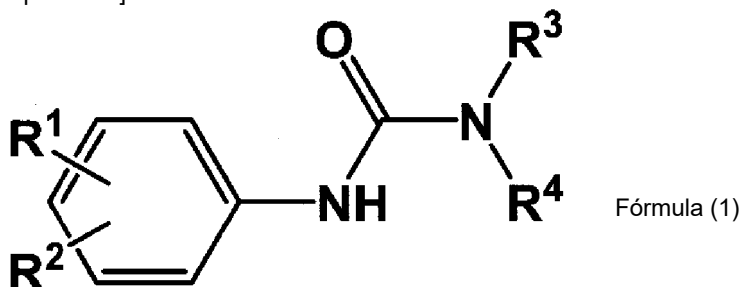
Por tanto, el primer objetivo de la presente invención es eliminar estas desventajas de las técnicas convencionales y proporcionar una composición de resina epoxi que se pueda convertir fácilmente en la etapa B, se pueda curar en poco tiempo y tenga una alta resistencia al calor. Además, también pretende usar dicha composición de resina epoxi para proporcionar un material compuesto reforzado con fibras que tenga una alta resistencia a la flexión. Asimismo, el segundo objetivo es eliminar estas desventajas técnicas y proporcionar un SMC que contenga una composición de resina epoxi que permita que la resina de matriz se cure lenta y uniformemente y forme un material compuesto reforzado con fibras que tenga una buena calidad superficial y alta resistencia a la flexión.

Medios para resolver los problemas

Para resolver los problemas anteriores, la composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención se configura como se describe a continuación. Es una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras que incluye los siguientes componentes (A) a (E):

- componente (A): una resina epoxi
- componente (B): una diciandiamida o un derivado de la misma
- componente (C): un compuesto poliisocianato
- componente (D): un compuesto de urea representado por la fórmula (1)

[Fórmula química 1]



(R¹ y R² son cada uno independientemente H, CH₃, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, halógeno, o NH-CO-NR³R⁴. R³ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo, grupo alilo, grupo alcoxi, grupo alquenoilo, grupo aralquilo, o un compuesto alicíclico que contiene a la vez R³ y R⁴, conteniendo todos de 1 a 8 átomos de carbono).

componente (E): al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio, compuestos de imidazol y compuestos de fosfina. El primer aspecto de la presente invención, asimismo, proporciona un SMC que contiene fibras de refuerzo impregnadas con la composición de resina epoxi mencionada anteriormente y también proporciona un material compuesto reforzado con fibras producido por curado del SMC.

Además, para resolver los problemas anteriores, el SMC de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención se configura como se describe a continuación. Específicamente, proporciona un SMC que contiene agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas y una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras, estando los agregados en forma de haz de tal modo que en el plano que tiene la mayor anchura perpendicular a la dirección de alineación de las fibras de refuerzo, los dos ángulos agudos, representados como ángulo a y ángulo b, formados entre la dirección de alineación de las fibras de refuerzo y los lados formados por las redes de ambos extremos de los agregados en forma de haz son 2° o más y 30° o menos, y la composición de resina epoxi que contiene los componentes (A) a (C) que se describen a continuación y que dan una ΔT a media anchura de 15 °C o más y 50 °C o menos en el gráfico de flujo de calor en el que el eje vertical y el eje horizontal muestran el flujo de calor medido por calorimetría diferencial de barrido y la temperatura, respectivamente.

- componente (A): una resina epoxi
- componente (B): una diciandiamida o un derivado de la misma
- componente (C): un compuesto poliisocianato

Además, el segundo aspecto de la presente invención también proporciona un material compuesto reforzado con fibras producido curando el SMC de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención.

Efectos ventajosos de la invención

El primer aspecto de la presente invención puede proporcionar una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras que sirve para formar un material compuesto reforzado con fibras que se puede

convertir fácilmente en la etapa B y tiene un alto rendimiento de curado, alta resistencia al calor y alta resistencia a la flexión.

5 Asimismo, el segundo aspecto de la presente invención puede proporcionar un SMC que contiene una composición de resina epoxi que permite que la resina de matriz se cure lenta y uniformemente y forme un material compuesto reforzado con fibras que tenga una buena calidad superficial y alta resistencia a la flexión.

Breve descripción de los dibujos

10 [Fig. 1] Esta proporciona un diagrama esquemático del plano que tiene la mayor anchura perpendicular a la dirección de alineación de las fibras de refuerzo en agregados en forma de haz, y muestra los dos ángulos agudos, denominados ángulo a y ángulo b, formados entre la dirección de alineación de las fibras de refuerzo y los lados formados por las redes de ambos extremos de las fibras de refuerzo en agregados en forma de haz.

15 Descripción de las realizaciones preferentes

Una realización preferente de la presente invención se describe a continuación.

20 En primer lugar, se describe la composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

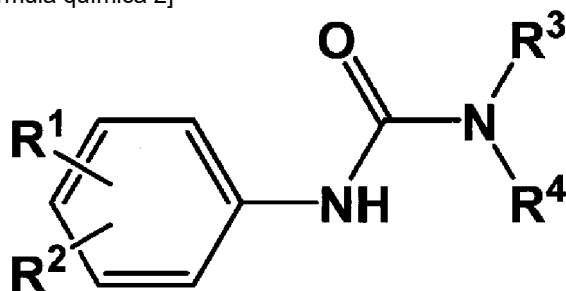
La composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras que incluye los siguientes componentes (A) a (E):

25

- componente (A): una resina epoxi
- componente (B): una dicianidamida o un derivado de la misma
- componente (C): un compuesto poliisocianato
- componente (D): un compuesto de urea representado por la fórmula (1)

30

[Fórmula química 2]



Fórmula (1)

35 (R¹ y R² son cada uno independientemente H, CH₃, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, halógeno, o NH-CO-NR³R⁴. R³ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo, grupo alilo, grupo alcoxi, grupo alqueno, grupo aralquilo, o un compuesto alicíclico que contiene a la vez R³ y R⁴, conteniendo todos de 1 a 8 átomos de carbono).

componente (E): al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio, compuestos de imidazol y compuestos de fosfina.

40 La adición de los componentes (D) y (E) a una composición de resina compuesta por los componentes (A), (B) y (C) logra una viscosidad después de la conversión en la etapa B y un rendimiento de curado de corto tiempo a un alto nivel que no se puede conseguir añadiendo únicamente el componente (D), que es un componente convencional generalmente conocido.

45 El componente (A) de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es esencial para desarrollar propiedades mecánicas y de resistencia al calor. Aquí, la resina epoxi del componente (A) significa un compuesto que tiene uno o más grupos epoxi en una molécula.

50 No existen limitaciones específicas en cuanto a la resina epoxi del componente (A) siempre que sea un compuesto que tenga uno o más grupos epoxi en una molécula. Ejemplos de resinas epoxi bifuncionales incluyen resina epoxi de tipo bisfenol A, resina epoxi de tipo bisfenol F, resina epoxi de tipo bisfenol S, resina epoxi de tipo bifenilo, resina epoxi de tipo dicitropentadieno y resinas epoxi modificadas de las mismas. Los ejemplos de resinas epoxi trifuncionales o polifuncionales superiores incluyen, aunque no de forma limitativa, resinas epoxi de tipo novolaca tales como resina epoxi de tipo novolaca fenólica y resina epoxi de tipo novolaca cresólica; resinas epoxi de tipo glicidil amina tales como resina epoxi de tipo tetraglicidil diaminodifenil metano, resina epoxi de tipo triglicidil aminofenol y resina epoxi de tipo tetraglicidil amina; resinas epoxi de tipo glicidil éter tales como tetrakis(glicidiloxifenil)etano y tris(glicidiloximetano),

55

resinas epoxi modificadas de las mismas y resinas epoxi bromadas producidas por bromación de estas resinas epoxi. Como componente (A) se puede utilizar una combinación de una pluralidad de estas resinas epoxi. En particular, resina epoxi de tipo bisfenol A, resina epoxi de tipo bisfenol F, resina epoxi de tipo bisfenol S, resina epoxi de tipo novolaca fenólica y resina epoxi de tipo novolaca cresólica pueden usarse adecuadamente. El uso de estas resinas epoxi tiene el efecto adicional de proporcionar un material compuesto reforzado con fibras que tiene una resistencia mecánica mejorada en comparación con, por ejemplo, el uso de resinas epoxi muy rígidas tales como las que tienen estructuras de naftaleno en sus moléculas. Esto se debe a que, aunque las resinas epoxi altamente rígidas tienden a sufrir tensión cuando se curan en poco tiempo, lo que provoca un aumento en la densidad de reticulación, es poco probable que tales problemas ocurran fácilmente cuando se usan las resinas epoxi anteriores.

Los productos comerciales de resina epoxi de tipo bisfenol A 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 (marca comercial registrada) -331, y DER (marca comercial registrada) -332 (ambos fabricados por The Dow Chemical Company).

Los productos comerciales de resina epoxi de tipo bisfenol F incluyen jER (marca comercial registrada) 806, jER (marca comercial registrada) 807, jER (marca comercial registrada) 1750, 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) YDF-170, Epotohto (marca comercial registrada) YDF2001 y Epotohto (marca comercial registrada) YDF2004 (todos fabricados por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.). Los productos comercializados de resina epoxi de tipo tetrametil bisfenol F, que es un producto de sustitución de alquilo, incluyen Epotohto (marca comercial registrada) YSLV-80XY (fabricado por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.).

Los productos comercializados de resina epoxi de tipo bisfenol S incluyen Epicron (marca comercial registrada) EXA-1515 (fabricado por DIC Corporation).

Los productos comercializados de resina epoxi de tipo novolaca fenólica incluyen jER (marca comercial registrada) 152, jER (marca comercial registrada) 154 (fabricados ambos por Mitsubishi Chemical Corporation), Epicron (marca comercial registrada) N-740, Epicron (marca comercial registrada) N-770, y Epicron (marca comercial registrada) N-775 (fabricados todos por DIC Corporation).

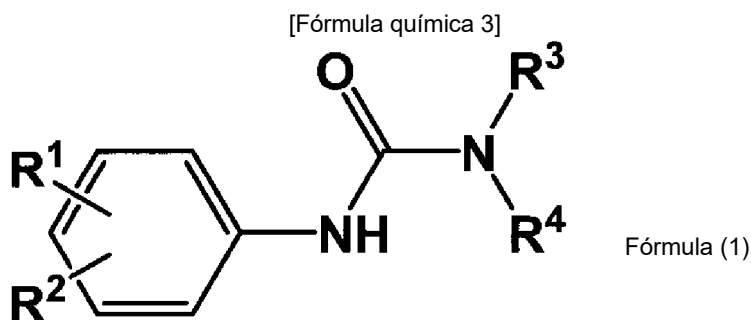
Los productos comerciales de resina epoxi de tipo novolaca cresólica incluyen Epicron (marca comercial registrada) N-660, Epicron (marca comercial registrada) N-665, Epicron (marca comercial registrada) N-670, Epicron (marca comercial registrada) N-673, y Epicron (marca comercial registrada) N-695 (fabricados todos por DIC), y EOCN-1020, EOCN-102S, y EOCN-104S (fabricados todos por Nippon Kayaku Co., Ltd.).

El componente (B) de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es una diciandiamida o un derivado de la misma. La diciandiamida se usa ampliamente como agente de curado para resinas epoxi debido a su excelente capacidad para producir resinas curadas que tienen buenas propiedades mecánicas y alta resistencia al calor. Asimismo, una composición de resina preparada añadiendo diciandiamida como agente de curado se puede usar adecuadamente debido a su alta estabilidad en almacenamiento. Los derivados de la diciandiamida, que son compuestos formados por la unión de varios compuestos a la diciandiamida, pueden servir eficazmente, como la diciandiamida, para proporcionar resinas curadas que tienen buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al calor, etc., y las composiciones de resina preparadas usando un derivado de diciandiamida como agente de curado tienen generalmente una alta estabilidad en almacenamiento. Los ejemplos de derivados de diciandiamida incluyen los producidos mediante la unión de varios compuestos tales como resina epoxi, compuesto de vinilo, compuesto acrílico y 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido con diciandiamida. Cada uno de estos puede usarse individualmente o dos o más de los mismos pueden usarse en combinación. O pueden usarse en combinación con diciandiamida. Ejemplos de productos de diciandiamida comercializados incluyen DIC7 y DIC15 (fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation).

En la composición de resina reforzada con fibras de acuerdo con la presente invención, el componente (B) representa preferentemente de 1 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente (A). Si el componente (B) representa 1 parte en masa o más respecto a 100 partes en masa del componente (A), es preferible porque sirve eficazmente para mejorar el rendimiento de curado, aunque es preferible un contenido de 50 partes en masa o menos porque sirve para desarrollar una alta resistencia al calor. Desde tal punto de vista, está más preferentemente en el intervalo de 1 a 20 partes en masa.

El componente (C) de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es un compuesto poliisocianato. No hay limitaciones específicas en cuanto a esto siempre que tenga dos o más grupos isocianato en promedio en una molécula y serán útiles los isocianatos alifáticos e isocianatos aromáticos generalmente conocidos. Los isocianatos alifáticos

- que se pueden usar como compuestos poliisocianato para el componente (C) incluyen, por ejemplo, etileno diisocianato, trimetileno diisocianato, dodecametileno diisocianato, hexametileno diisocianato, tetrametileno diisocianato, pentametileno diisocianato, propileno-1,2-diisocianato, 2,3-dimetiltetrametileno diisocianato, butileno-1,2-diisocianato, butileno-1,3-diisocianato, 1,4-diisocianato hexano, ciclopenteno-1,3-diisocianato, isoforona diisocianato, 1,2,3,4-tetraisocianato butano, y butano-1,2,3-triisocianato. Los isocianatos aromáticos que se pueden usar como compuestos poliisocianato para el componente (C) incluyen, por ejemplo, isocianatos aromáticos tales como p-fenileno diisocianato, 1-metilfenileno-2,4-diisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, tolieno diisocianato, difenil-4,4-diisocianato, benceno-1,2,4-triisocianato, xilileno diisocianato, difenilmetano diisocianato (MDI), difenilpropano diisocianato, tetrametilenxileno diisocianato y polimetilenpolifenil poliisocianato, así como aquellos que tienen una estructura que contiene algunos de estos isocianatos aromáticos unidos por grupos metileno, etc. También se puede usar un prepolímero preparado por polimerización preliminar de uno de estos compuestos poliisocianato y un compuesto de polioli. Aquí, estos compuestos poliisocianato se pueden usar individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos.
- 15 En la composición de resina reforzada con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, el componente (C) representa preferentemente de 1 a 50 partes en masa respecto a 100 partes en masa del componente (A). Si el componente (C) representa 1 parte en masa o más respecto a 100 partes en masa del componente (A), es preferible porque la conversión en la etapa B puede progresar en un grado lo suficientemente alto como para permitir la formación de un material compuesto reforzado con fibras en el cual las fibras de refuerzo se dispersan uniformemente en una matriz de resina para desarrollar buenas propiedades mecánicas, mientras que un contenido de 50 partes en masa o menos permite que el SMC se expanda lo suficiente en la matriz durante la etapa de moldeo por prensado en caliente. Desde tal punto de vista, el contenido está más preferentemente en el intervalo de 5 a 30 partes en masa.
- 25 El componente (D) de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es un compuesto de urea representado por la fórmula (1).



- 30 (En la fórmula, R^1 y R^2 son cada uno independientemente H, CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , NO_2 , halógeno, o $\text{NH-CO-NR}^3\text{R}^4$. R^3 y R^4 son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo, grupo alilo, grupo alcoxi, grupo alqueno, grupo aralquilo, o un compuesto alicíclico que contiene a la vez R^3 y R^4 , conteniendo todos de 1 a 8 átomos de carbono).
- 35 Aquí, es preferible que los grupos hidrocarburo en R^3 y R^4 son grupos alquilo. En el grupo hidrocarburo, grupo alilo, grupo alcoxi, grupo alqueno, grupo aralquilo, y compuesto alicíclico que contiene a la vez R^3 y R^4 , parte de los átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por grupos sustituyentes o átomos distintos de los enumerados anteriormente (por ejemplo, átomos de halógeno), siempre que contengan de 1 a 8 átomos de carbono.
- 40 Los compuestos de urea representados por la Ecuación (1) que pueden usarse como componente (D) incluyen, por ejemplo, 3-fenil-1,1-dimetil urea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil urea, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetil urea, y 2,4-bis(3,3-dimetilureido) tolueno, los cuales se pueden usar individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos. De estos, el 2,4-bis(3,3-dimetilureido) tolueno es el más preferente porque actúa acortando en gran medida el período de curado.
- 45 En la composición de resina reforzada con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, el componente (D) representa preferentemente de 1 a 15 partes en masa respecto a 100 partes en masa del componente (A). Si el componente (D) representa 1 parte en masa o más respecto a 100 partes en masa del componente (A), es preferible porque sirve eficazmente para mejorar el rendimiento de curado, y el contenido es más preferentemente de 2 partes en masa o más y aún más preferentemente 3,5 partes en masa o más. Si el componente (D) representa 15 partes en masa o menos respecto a 100 partes en masa del componente (A), es preferible porque no causará una disminución en la resistencia al calor, y el contenido es más preferentemente de 10 partes en masa o menos.
- 55 El componente (E) de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio, compuestos de imidazol y compuestos de fosfina. Ejemplos de la sal de amonio cuaternario incluyen cloruro de tetrametil amonio, bromuro de tetrametil amonio,

yoduro de tetrametil amonio, y bromuro de tetrabutil amonio; ejemplos de las sales de fosfonio incluyen bromuro de aliltrifenil fosfonio, bromuro de dialildifenil fosfonio, cloruro de etiltrifenil fosfonio, yoduro de etiltrifenil fosfonio, acetato de tetrabutil fosfonio, cloruro de tetrabutil fosfonio, bromuro de tetrabutil fosfonio, y yoduro de tetrabutil fosfonio; ejemplos del compuesto de imidazol incluyen 2-fenil imidazol y 2-metil imidazol; y ejemplos del compuesto de fosfina incluyen trifenilfosfina. Como se ha descrito anteriormente, el componente (E) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio, compuestos de imidazol y compuestos de fosfina, y esto significa que un compuesto seleccionado de los anteriores puede usarse individualmente o dos o más de los mismos pueden usarse en combinación. De estos, es preferible el uso de una sal de amonio cuaternario y/o un compuesto de fosfina como componente (E) porque actúan en gran medida acortando el período de curado.

En la composición de resina reforzada con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, el componente (E) representa preferentemente de 1 a 15 partes en masa respecto a 100 partes en masa del componente (A). Si el componente (E) representa 1 parte en masa o más respecto a 100 partes en masa del componente (A), es preferible porque sirve eficazmente para permitir que la conversión en la etapa B progrese suficientemente y también para mejorar el rendimiento de curado, y el contenido es más preferentemente de 2 partes en masa o más y aún más preferentemente 3,5 partes en masa o más. Si el componente (E) representa 15 partes en masa o menos respecto a 100 partes en masa del componente (A), es preferible porque no causará una disminución en la resistencia al calor, y el contenido es más preferentemente de 10 partes en masa o menos.

La composición de resina epoxi de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención tiene preferentemente una viscosidad a 70 °C de 10 mPa·s o más y 1.000 mPa·s o menos, más preferentemente 10 mPa·s o más y 900 mPa·s o menos, medido con un viscosímetro tipo E. Una composición de resina epoxi que tenga una viscosidad a 70 °C de 1.000 mPa·s o menos funcionará eficazmente para impregnar fibras de refuerzo, proporcionando de este modo un material compuesto reforzado con fibras que tiene una alta calidad superficial. Una composición de resina epoxi que tiene una viscosidad a 70 °C de 10 mPa·s o más no sufrirá una disminución significativamente grande de la viscosidad en la etapa de impregnación con resina y se evita que la resina fluya sin impregnar el material base de fibra de refuerzo, permitiendo por lo tanto una impregnación uniforme del material base de fibra de refuerzo. Para determinar la viscosidad, todos los componentes se mezclan y agitan durante un minuto y la composición de resina epoxi resultante se somete a medición. A continuación en el presente documento el punto de tiempo inmediatamente después del final de la mezcla y la agitación de un minuto de los componentes en la etapa de preparación de la composición de resina epoxi se denominará ocasionalmente "inmediatamente después de la preparación o mezcla".

Dado que el rendimiento de curado de una composición de resina epoxi depende del tiempo de vitrificación a la temperatura de moldeo, por ejemplo, 140 °C, de la composición de resina después de la conversión en la etapa B, el rendimiento de curado mejora y el tiempo de curado requerido para formar un material compuesto reforzado con fibras se acorta con un tiempo de vitrificación decreciente a 140 °C de la composición de resina después de la conversión en la etapa B. Por consiguiente, en el caso de los SMC utilizados particularmente en el campo de los automóviles donde se enfatiza la productividad, es preferible adoptar una composición de resina epoxi para la cual el tiempo de vitrificación a 140 °C de la composición de resina después de la conversión en la etapa B sea inferior a 5 minutos, más preferentemente una composición de resina epoxi para la cual sea menor de 4 minutos, y es preferentemente lo más corto posible. Aquí, el tiempo de vitrificación se puede medir como se describe a continuación. Específicamente, la viscoelasticidad dinámica de la composición de resina epoxi a una temperatura predeterminada se mide utilizando un aparato de medición de curado por calor como el ATD-1000 (fabricado por Alpha Technologies), y la viscosidad compleja se determina a partir del aumento del par provocado por la reacción de curado. Aquí, el tiempo requerido para alcanzar una viscosidad compleja de $1,0 \times 10^7$ Pa·s se define como el tiempo de vitrificación.

La resistencia al calor de un material compuesto reforzado con fibras producido a partir de la composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención depende de la temperatura de transición vítrea de la resina epoxi curada producida al curar la composición de resina epoxi. Para proporcionar un material compuesto reforzado con fibras que tenga una alta resistencia al calor, la resina epoxi curada producida por curado térmico completo a una temperatura de 140 °C durante 2 horas tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea de 140 °C o más y 250 °C o menos, más preferentemente 150 °C o más y 220 °C o menos. Si la temperatura de transición vítrea es menos de 140 °C, es probable que la resina epoxi curada tenga poca resistencia al calor. Si la temperatura de transición vítrea es más de 250 °C, la estructura reticulada tridimensional tendrá una densidad de reticulación tan alta que la resina epoxi curada será quebradiza, lo que posiblemente dará como resultado un material compuesto reforzado con fibras que tiene baja resistencia a la tracción, resistencia al impacto, etc. Aquí, la temperatura de transición vítrea de una resina epoxi curada preparada curando una composición de resina epoxi puede determinarse a partir de medidas tomadas usando un instrumento de medida de viscoelasticidad dinámica (DMA). Específicamente, una pieza de prueba rectangular cortada de una placa de resina curada se somete a la medición de DMA mientras se calienta, y la temperatura en el punto de inflexión en la curva de módulo elástico de almacenamiento G' resultante se determina como T_g . Las condiciones de medición utilizadas fueron las descritas en los Ejemplos.

El compuesto de moldeo en láminas, o SMC, de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención incluye una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras y fibras de refuerzo de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención. Para el SMC de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, no

5 existen limitaciones específicas en cuanto al tipo y la longitud de las fibras de refuerzo o la proporción de contenido de las fibras de refuerzo y la resina, pero frecuentemente es preferible usar fibras de refuerzo que tengan longitudes de fibra de aproximadamente 5 a 100 mm, un diámetro de fibra promedio de 3 a 12 μm , peso superficial de fibra de 0,1 a 5 kg/m^2 , y contenido en peso de fibra de carbono en el intervalo de 30 % a 60 %. No existen limitaciones específicas en cuanto al método a utilizar para la producción de SMC de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, pero por ejemplo, el SMC de acuerdo con la presente invención se puede producir impregnando fibras de refuerzo con la composición de resina epoxi de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención por un método generalmente conocido adecuado a las características de las fibras de refuerzo, y manteniendo la temperatura en el intervalo de temperatura ambiente a aproximadamente 80 °C durante unas pocas horas a unos pocos días para que la composición de resina pase a un estado semicurado a medida que se estabiliza el aumento de la viscosidad. Aquí, la obtención de dicho estado semicurado donde el aumento de viscosidad de la composición de resina se ha estabilizado se denomina conversión en la etapa B. Para realizar dicha conversión en la etapa B, se puede adoptar cualquier condición de procesamiento en el intervalo de temperatura desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 80 °C y el intervalo de tiempo desde unas pocas horas hasta unos pocos días. En las evaluaciones de la presente invención, la conversión en la etapa B se realiza manteniendo la composición de resina epoxi a 40 °C durante 24 horas para que la composición de resina llegue a un estado semicurado a medida que se estabiliza el aumento de la viscosidad. Para el SMC de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, se considera que la conversión en la etapa B se realiza como resultado de una reacción principalmente entre el compuesto poliisocianato y los grupos hidroxilo de la resina epoxi, y la viscosidad de la composición de resina epoxi después de la conversión en la etapa B, que se mide a la temperatura de moldeo, por ejemplo, 140 °C, utilizando un DMA (ARES, fabricado por TA Instruments), es preferentemente de 100 Pa·s o más y 10.000 Pa·s o menos, más preferentemente de 500 Pa·s o más y 10.000 Pa·s o menos. El uso de tal SMC sirve para producir un material compuesto reforzado con fibras previsto.

25 No existen limitaciones específicas en cuanto a las fibras de refuerzo a utilizar en el SMC de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, pero las útiles incluyen fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de grafito, fibra de aramida, fibra de boro, fibra de alúmina, y fibra de carburo de silicio. Se puede usar una pluralidad de estas fibras de refuerzo como una mezcla. En particular, se prefiere el uso de fibra de carbono o fibra de grafito para proporcionar un material compuesto reforzado con fibras ligero con una alta durabilidad. Con un módulo específico y una resistencia específica altos, se usa de forma favorable fibra de carbono, particularmente cuando se aplica a la producción de materiales ligeros o de alta resistencia.

Al seleccionar una fibra de carbono para usar, están disponibles varios tipos de fibras de carbono para diferentes usos, pero es preferible desde el punto de vista de la resistencia al impacto adoptar una fibra de carbono que tenga un módulo de tracción no superior a 400 GPa. Desde el punto de vista de la resistencia, se prefiere el uso de una fibra de carbono que tenga una resistencia a la tracción de 4,4 a 6,5 GPa debido a que se puede producir un material compuesto con alta rigidez y una alta resistencia mecánica. El alargamiento a la tracción también es un factor importante, y es preferible utilizar una fibra de carbono de gran alargamiento y alta resistencia que tenga un alargamiento a la tracción del 1,7 % al 2,3 %. La fibra de carbono más adecuada tendrá diversas buenas propiedades simultáneamente, incluido un módulo de tracción de al menos 230 GPa, una resistencia a la tracción de al menos 4,4 GPa, y una elongación a tracción de al menos 1,7 %.

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

El material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención se produce curando el SMC de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención. Cuando se pretende su uso en el campo de la producción de automóviles, en particular, se requiere que los materiales compuestos reforzados con fibras producidos mediante el curado de SMC tengan buenas propiedades mecánicas que incluyen alta resistencia al calor y resistencia a la flexión. Para el material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la presente invención, la resina epoxi utilizada como resina de matriz tendrá frecuentemente una temperatura de transición vítrea de 140 °C o más y 250 °C o menos después del curado y, en consecuencia, tendrá una alta resistencia al calor, y las buenas propiedades mecánicas de la resina epoxi curada se reflejan en el material compuesto resultante, que en consecuencia tiene una alta resistencia a la flexión de 350 MPa o más, o 400 MPa o más en una realización más preferente.

A continuación se describe el SMC de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

60 Específicamente, el SMC de acuerdo con el segundo aspecto de la invención contiene agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas y una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras, estando los agregados en forma de haz de tal modo que en el plano que tiene la mayor anchura perpendicular a la dirección de alineación de las fibras de refuerzo, los dos ángulos agudos, denominados ángulo a y ángulo b, formados entre la dirección de alineación de las fibras de refuerzo y los lados formados por las redes de ambos extremos de las fibras de refuerzo en los agregados en forma de haz son 2° o más y 30° o menos, y la composición de resina epoxi que contiene los componentes (A) a (C) que se describen a continuación y que dan una ΔT a media anchura de 15 °C o más y 50 °C o menos en el gráfico de flujo de calor en el que el eje vertical y el eje horizontal muestran el flujo de

calor medido por calorimetría diferencial de barrido y la temperatura, respectivamente.

- componente (A): una resina epoxi
 componente (B): una diciandiamida o un derivado de la misma
 componente (C): un compuesto poliisocianato

El ángulo a y el ángulo b en los agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas contenidas en el SMC de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención se ilustran en la figura 1.

Cuando el SMC utilizado contiene fibras de refuerzo en las que tanto el ángulo a como el ángulo b están en el intervalo de 2° o más y 30° o menos y una composición de resina epoxi que tiene componentes (A) a (C) y que dan una ΔT a media anchura de 15 °C o más y 50 °C o menos, las fibras de refuerzo y la resina tienen un nivel muy alto de homogeneidad que no se puede lograr con la tecnología convencional, lo que hace posible producir un material compuesto reforzado con fibras que tiene una alta calidad superficial como resultado del control de alto nivel de las irregularidades de la superficie debido a las marcas de hundimiento formadas durante el curado de la resina y también tiene una alta resistencia.

El ángulo a y el ángulo b, que se forman entre los lados formados por las redes de ambos extremos de las fibras de refuerzo en los agregados en forma de haz, y la dirección de alineación de las fibras de refuerzo deben ser lo más pequeños posible para preparar un SMC que tenga una alta homogeneidad entre los agregados en forma de haz y la resina, que sirve eficazmente para proporcionar un material compuesto reforzado con fibras moldeado que tiene una calidad superficial y resistencia mejoradas. Este efecto será particularmente notable cuando el ángulo a y el ángulo b sean de 30° o menos. Por otro lado, sin embargo, la manejabilidad de los agregados en forma de haz se deteriora a medida que disminuyen el ángulo a y el ángulo b. Además, la estabilidad en la etapa de corte de la fibra disminuirá con un ángulo decreciente entre la dirección de alineación de la fibra de refuerzo y la hoja de corte. Por consiguiente, es preferible que el ángulo a y el ángulo b sean de 2° o más. Es más preferible que el ángulo a y el ángulo b sean de 3° o más y 25° o menos. Desde el punto de vista de la relación entre la calidad superficial mejorada y la resistencia del material compuesto reforzado con fibras resultante y la procesabilidad en la etapa de producción de agregados en forma de haz, es incluso más preferible que el ángulo a y el ángulo b sean de 5° o más y 15° o menos. Los ángulos a los que se hace referencia aquí son como se ilustran en la Fig. 1 como se ha descrito anteriormente y están representados en valores absolutos.

Para la producción de agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas, las máquinas útiles para cortar haces de fibras de refuerzo continuas incluyen, por ejemplo, cortadora de guillotina, cortadora de mechas y otras cortadoras rotativas. Los haces de fibras de refuerzo continuas se cortan después de insertarlos en una máquina cortadora en un estado en el que la dirección longitudinal de los haces de refuerzo continuas forman un ángulo relativamente oblicuo con respecto a la hoja de corte montada en la máquina cortadora.

La composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras utilizada para el segundo aspecto de la presente invención contiene los componentes (A) a (C) descritos anteriormente, y en un diagrama que muestra la temperatura en el eje horizontal y el flujo de calor en el eje vertical, da una ΔT a media anchura de 15 °C o más y 50 °C o menos en la curva de flujo de calor dibujada en un gráfico en el que el eje vertical y el eje horizontal representan el flujo de calor medido por calorimetría diferencial de barrido y la temperatura, respectivamente. Las definiciones de componente (A), componente (B) y componente (C), compuestos preferentes como componente (A), componente (B) y componente (C), y sus propiedades y contenidos preferentes son los mismos que aquellos para la composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Aquí, los aparatos de medición útiles utilizados para la calorimetría diferencial de barrido (DSC) incluyen, por ejemplo, Pyris 1 DSC (fabricado por Perkin Elmer). Específicamente, se toma una muestra de una composición de resina epoxi en una bandeja de muestreo de aluminio y se toman medidas mientras se calienta en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de 0 °C a 300 °C para obtener una curva de flujo de calor. En esta curva, se mide el valor del flujo de calor en el pico exotérmico en la parte convexa formada por la reacción de curado de la resina, y la ΔT a mitad de anchura, es decir, se determina la diferencia entre las temperaturas a las que el valor del flujo de calor es igual al 50 % de la del pico, lo que corresponde al 100 %. Si ΔT es 50 °C o menos, se puede producir un curado completo sin dejar porciones sin curar y, en consecuencia, se puede producir un material compuesto reforzado con fibras de alta resistencia a partir de un SMC que lo contenga. Si ΔT es 15 °C o más, por otro lado, el curado de la resina progresa lenta y uniformemente en lugar de un curado rápido de la resina que puede causar una gran generación de calor y, en consecuencia, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibras que tenga una alta calidad superficial. producido a partir de un SMC que contiene este. Desde el punto de vista de la producción de un material compuesto reforzado con fibras que tiene una alta calidad superficial, es preferible que la ΔT sea 20 °C o más y 50 °C o menos. Para el SMC, no existen limitaciones específicas en cuanto al tipo y la longitud de las fibras de refuerzo o la proporción de contenido de las fibras de refuerzo y la resina, pero frecuentemente es preferible usar fibras de refuerzo que tengan longitudes de fibra de aproximadamente 5 a 100 mm, un diámetro de fibra promedio de 3 a 12 μm , peso superficial de fibra de 0,1 a 5 kg/m^2 , y contenido en peso de fibra de carbono en el intervalo de 30 % a 60 %.

Es decir, es preferible que la composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención incluya además el componente (D) y el componente (E) descritos anteriormente. Las definiciones de componente (D) y componente (E), compuestos preferentes como componente (D) y componente (E), y sus propiedades y contenidos preferentes son los mismos que aquellos para la composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

No existen limitaciones específicas en cuanto al método de producción para el SMC de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, siempre que la máquina cortadora utilizada para cortar haces de fibras de refuerzo continuas para preparar agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas cumpla con los requisitos antes mencionados para el ángulo a y ángulo b. Específicamente, es posible usar el mismo método de producción que el de acuerdo con el primer aspecto de la invención especificado anteriormente para producir un SMC a partir de una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras, excepto que la etapa para agregar el componente (D) y el componente (E) no es esencial y que la máquina cortadora utilizada para cortar haces de fibras de refuerzo continuas para preparar agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas debe cumplir requisitos específicos.

No existen limitaciones específicas en cuanto al material de las fibras de refuerzo utilizadas para el segundo aspecto de la presente invención, y es posible utilizar el mismo que para el SMC de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

El material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención se produce curando el SMC de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención. Cuando se pretende su uso en el campo de la producción de automóviles, en particular, se requiere que los materiales compuestos reforzados con fibras producidos mediante el curado de los SMC tengan buenas propiedades mecánicas que incluyen alta resistencia al calor, calidad superficial y resistencia a la flexión. Para el material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, la resina epoxi utilizada como resina de matriz tendrá frecuentemente una temperatura de transición vítrea de 140 °C o más y 250 °C o menos después del curado y, en consecuencia, tendrá una alta resistencia al calor. Asimismo, el material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención se produce curando un SMC con una homogeneidad muy alta que contiene una composición de resina epoxi en la que el curado de la resina puede progresar lenta y uniformemente, en lugar del curado rápido de la resina que puede causar una gran generación de calor, para permitir el desarrollo de buenas propiedades mecánicas y agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas y, en consecuencia, sufre pocas irregularidades superficiales debido a las marcas de hundimiento en la resina y tiene una buena calidad superficial con un promedio aritmético de la rugosidad superficial Ra de 0,4 µm o menos, o 0,3 µm o menos en una realización más preferente, y una alta resistencia a la flexión de 350 MPa o más, o 400 MPa o más en una realización más preferente.

Ejemplos

La composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras, etc., de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención y el SMC, etc., de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención se ilustrarán ahora con más detalle con referencia a los ejemplos, pero debe entenderse que invención no se considera limitada a los mismos.

<Materias primas de resina>

Los siguientes materiales de resina de partida se usaron para preparar una composición de resina en cada ejemplo y ejemplo comparativo. En las tablas, las cifras de las columnas para cada componente de las composiciones de resina muestran sus contenidos, que se expresan en partes en masa a menos que se especifique lo contrario.

1. Resina epoxi usada como componente (A)

- Epotohto (marca comercial registrada) YD128 (fabricado por Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.): resina epoxi de tipo bisfenol A
- jER (marca comercial registrada) 154 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation): resina epoxi de tipo novolaca fenólica

2. Diciandiamida o un derivado de la misma usada como componente (B)

- jER Cure (marca comercial registrada) DIC7 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation): diciandiamida

2'. Agente de curado que no es una diciandiamida ni un derivado de la misma (denominado componente (B'))

- Rikacid (marca comercial registrada) MH-700 (fabricado por New Japan Chemical Co., Ltd.): anhídrido metil hexahidroftálico

- jER Cure (marca comercial registrada) W (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation): dietiltoluendiamida
- 3,3'-DAS (fabricado por Mitsui Fine Chemical, Inc.): 3,3'-diaminodifenil sulfona

3. Compuesto poliisocianato usado como componente (C)

- Lupranate (marca comercial registrada) M20S (fabricado por BASF INOAC Polyurethanes Ltd.): MDI polimérico (polimetileno polifenil poliisocianato, que tiene una estructura que contiene varios MDI conectados por grupos metileno)
- Lupranate (marca comercial registrada) MI (fabricado por BASF INOAC Polyurethanes Ltd.): MDI monomérico (difenilmetano diisocianato)

4. Compuesto de urea representado por la fórmula (1) usado como componente (D)

- Omicure (marca comercial registrada) 24 (fabricado por PTI Japan Corporation): 2,4-bis(3,3-dimetilureido) tolueno DCMU 99 (fabricado por Hodogaya Chemical (Co., Ltd.): 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea

5. Compuesto usado como componente (E)

- bromuro de tetrabutil amonio (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- bromuro de tetrafenil fosfonio (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- 2-metilimidazol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- trifenil fosfina (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

<Preparación de composiciones de resina epoxi>

Las composiciones de resina epoxi se prepararon mezclando los componentes de acuerdo con las proporciones especificadas en las Tablas.

<Preparación de una placa de resina curada>

La composición de resina epoxi preparada anteriormente se desaireó a presión reducida y se inyectó en un molde que se diseñó para que el espesor fuera de 2 mm mediante un espaciador de teflón (marca registrada) de 2 mm de espesor. El curado se realizó a una temperatura de 140 °C durante 2 horas para proporcionar una placa de resina curada que tiene un espesor de 2 mm.

<Preparación del material compuesto reforzado con fibras>

Como fibra de carbono se usó Torayca (marca registrada) T700S-12K (fabricado por Toray Industries, Inc.). Las hebras continuas de fibra de carbono antes mencionadas se cortaron en un ángulo apropiado y se dispersaron asegurando una dispersión uniforme para preparar una tela no tejida de fibras de carbono discontinuas orientadas isotrópicamente. Se utilizó una cortadora de tipo rotativo como máquina de corte. El intervalo entre cuchillas era de 30 mm. La tela no tejida de fibras de carbono discontinuas tenía un peso superficial de fibra de 1 kg/m².

Usando un rodillo, la tela no tejida de fibra de carbono discontinua se impregnó con la composición de resina epoxi mencionada anteriormente para proporcionar un material de moldeo de resina reforzada con fibras en forma de lámina en el que la fibra de carbono representaba el 40 % en peso del material de moldeo de resina reforzada con fibras. Este material de moldeo de resina reforzada con fibras se convirtió en la etapa B manteniéndolo a 40 °C durante 24 horas para proporcionar un SMC. Este SMC se prensó a 10 MPa en una prensa de compresión y se curó a aproximadamente 140 °C durante 5 minutos para producir una placa de 300 × 400 mm de un material compuesto reforzado con fibras.

<Evaluación>

Las evaluaciones en cada ejemplo se realizaron como se describe a continuación. En lo sucesivo en el presente documento, el número de mediciones n es uno (n = 1) a menos que se especifique lo contrario.

1. Medición de la viscosidad de la composición de resina inmediatamente después de la preparación

La viscosidad de una probeta a examinar se midió de acuerdo con el "Método de medición de la viscosidad con un viscosímetro rotacional de tipo placa cónica" especificado en JIS Z 8803 (1991) usando un viscosímetro tipo E equipado con un rotor cónico estándar (1°34' x R24) manteniendo la temperatura a 70 °C. El viscosímetro tipo E usado fue un TVE-30H fabricado por Tokimec, Inc. Aquí, para preparar una probeta, todos los componentes se mezclaron y agitaron durante un minuto y la composición de resina epoxi resultante se usó como probeta.

2. Medición de la ΔT a media anchura de la composición de resina inmediatamente después de la preparación

5 Se colocó una probeta a examinar en una bandeja de muestreo de aluminio y se tomaron medidas usando un Pyris 1 DSC (fabricado por Perkin Elmer) mientras se calienta en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de 0 °C a 300 °C para obtener una curva de flujo de calor. En esta curva, se midió el valor del flujo de calor en el pico exotérmico en la parte convexa formada por la reacción de curado de la resina, y se determinó la ΔT a media anchura como la diferencia entre las temperaturas a las que el valor del flujo de calor era igual al 50 % de la del pico, que correspondía al 100 %. Todos los componentes se mezclaron y agitaron durante un minuto y la composición de resina epoxi resultante se usó para preparar probetas.

10 3. Medición de la viscosidad de la composición de resina después de la conversión en la etapa B

Se colocó una probeta para la medición en la platina de muestra calentada a 140 °C en un aparato DMA (ARES, fabricado por TA Instruments) y se midió su viscosidad. Aquí, para preparar una probeta, se mezclaron todos los componentes y la composición de resina epoxi resultante se mantuvo a 40 °C durante 24 horas.

15 4. Medición del tiempo de vitrificación de la composición de resina después de la conversión en la etapa B

Se colocó una probeta para la medición en la platina de muestra calentada a 140 °C en un aparato de medición de curado por calor (ATD-1000, fabricado por Alpha Technologies) para determinar la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1,0 Hz y una deformación del 1 %, a partir de la cual se calculó la viscosidad compleja. En este caso, el tiempo requerido para alcanzar una viscosidad compleja de $1,0 \times 10^7$ Pa·s se definió como el tiempo de vitrificación. Aquí, para preparar una probeta en la etapa B, se mezclaron todos los componentes y la composición de resina epoxi resultante se mantuvo a 40 °C durante 24 horas.

25 5. Medición de la temperatura de transición vítrea T_g de la resina epoxi curada

Se cortó una pieza de ensayo con una anchura de 12,7 mm y una longitud de 40 mm de una placa de resina curada y se midió la T_g usando un aparato DMA (ARES, fabricado por TA Instruments). La medición se realizó a una tasa de aumento de temperatura de 5 °C/min. La temperatura en el punto de inflexión en la curva del módulo elástico de almacenamiento G' obtenida mediante la medición se definió como la T_g .

30 6. Medición del rugosidad superficial media aritmética R_a del material compuesto reforzado con fibras

De una placa de un material compuesto reforzado con fibras preparado como se ha descrito anteriormente, se cortaron cinco piezas de ensayo con un tamaño de $80 \times 30 \times 1,6$ mm en la dirección 0° (la dirección longitudinal de la placa se define como 0°) y se cortaron otras cinco piezas de ensayo en la dirección de 90° (10 piezas de ensayo en total). El promedio aritmético de la rugosidad superficial de cada pieza de ensayo se midió usando un aparato de medición de la rugosidad superficial (Surfcom 480 A, fabricado por Tokyo Seimitsu Co., Ltd.), y se adoptó el promedio de todas las piezas de ensayo como R_a . La medición se realizó a una velocidad de cruceta de 0,3 mm/s.

40 7. Medición de la resistencia a la flexión del material compuesto reforzado con fibras

De una placa de un material compuesto reforzado con fibras preparado como se ha descrito anteriormente, se cortaron cinco piezas de ensayo con un tamaño de $100 \times 25 \times 1,6$ mm en la dirección 0° (la dirección longitudinal de la placa se define como 0°) y se cortaron otras cinco piezas de ensayo en la dirección de 90° (10 piezas de ensayo en total) para la medición de acuerdo con JIS K7074 (1988).

(Ejemplos 1 a 3)

50 Como se ha descrito anteriormente, los componentes (A), (B), (C), (D) y (E) se mezclaron en la proporción especificada en la Tabla 1 para preparar una composición de resina epoxi y se midió su viscosidad a 70 °C. A continuación, cada composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad y tiempo de vitrificación a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo α y un ángulo β como se indica en la Tabla 1 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la resistencia a la flexión. Solo la proporción entre los componentes (A), (B) y (C) difiere entre los Ejemplos 1 a 3. En todos los casos, la composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 1.000 mPa·s o menos a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 10.000 Pa·s o menos a 140 °C y un tiempo de vitrificación de menos de 5 minutos y, en consecuencia, tanto su fluidez como su rendimiento de curado fueron favorables durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Asimismo, la resina curada tenía una T_g de 140 °C o más, y el material compuesto reforzado con fibras también tenía propiedades mecánicas y de resistencia al calor favorables, incluida una resistencia a la flexión de 350 MPa o más.

65

(Ejemplos 4 a 8)

Como se ha descrito anteriormente, los componentes (A), (B), (C), (D) y (E) se mezclaron en la proporción especificada en la Tabla 2 para preparar una composición de resina epoxi y se midió su viscosidad a 70 °C. A continuación, cada composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad y tiempo de vitrificación a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 2 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la resistencia a la flexión. Solo la proporción entre los componentes (C), (D) y (E) difiere entre los Ejemplos 4 a 8. En todos los casos, la composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 1.000 mPa·s o menos a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 10.000 Pa·s o menos a 140 °C y un tiempo de vitrificación de menos de 5 minutos y, en consecuencia, tanto su fluidez como su rendimiento de curado fueron favorables durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Asimismo, la resina curada tenía una Tg de 140 °C o más, y el material compuesto reforzado con fibras también tenía propiedades mecánicas y de resistencia al calor favorables, incluida una resistencia a la flexión de 350 MPa o más.

(Ejemplos 9 a 13)

Como se ha descrito anteriormente, los componentes (A), (B), (C), (D) y (E) se mezclaron en la proporción especificada en la Tabla 3 para preparar una composición de resina epoxi y se midió su viscosidad a 70 °C. A continuación, cada composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad y tiempo de vitrificación a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 3 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la resistencia a la flexión. Solo la proporción entre los componentes (D) y (E) difiere entre los Ejemplos 9 a 13. En todos los casos, la composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 1.000 mPa·s o menos a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 10.000 Pa·s o menos a 140 °C y un tiempo de vitrificación de menos de 5 minutos y, en consecuencia, tanto su fluidez como su rendimiento de curado fueron favorables durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Asimismo, la resina curada tenía una Tg de 140 °C o más, y el material compuesto reforzado con fibras también tenía propiedades mecánicas y de resistencia al calor favorables, incluida una resistencia a la flexión de 350 MPa o más.

(Ejemplo 14)

Como se ha descrito anteriormente, los componentes (A), (B) y (C) se mezclaron en la proporción especificada en la Tabla 4 para preparar una composición de resina epoxi y se midió su viscosidad a 70 °C. A continuación, la composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad a 140 °C. Asimismo, la composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 4 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la rugosidad media aritmética Ra y la resistencia a la flexión. La composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 450 mPa·s a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 300 Pa·s a 140 °C y, en consecuencia, su fluidez fue favorable durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Asimismo, la resina curada tenía una Tg de 140 °C, y el material compuesto reforzado con fibras también tenía una resistencia al calor, calidad superficial y propiedades mecánicas favorables, incluida una rugosidad media aritmética Ra de 0,4 µm y una resistencia a la flexión de 370 MPa.

(Ejemplos 15 y 16)

Como se ha descrito anteriormente, los componentes (A), (B), (C), (D) y (E) se mezclaron en la proporción especificada en la Tabla 4 para preparar una composición de resina epoxi y se midió su viscosidad a 70 °C. A continuación, cada composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 4 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la rugosidad media aritmética Ra y la resistencia a la flexión. Solo la sustancia del componente (E) difiere entre los Ejemplos 15 y 16. En ambos casos, la composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 1.000 mPa·s o menos a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 10.000 Pa·s o menos a 140 °C y, en consecuencia, su fluidez fue favorable durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Asimismo, la resina curada tenía una Tg de 140 °C o más, y el material compuesto reforzado con fibras también tenía una resistencia al calor, calidad superficial y propiedades mecánicas favorables, incluida una rugosidad media aritmética Ra de 0,4 µm o menos y una resistencia a la flexión de 350 MPa o más.

(Ejemplos 17 a 19)

Como se ha descrito anteriormente, los componentes (A), (B), (C), (D) y (E) se mezclaron en la proporción especificada en la Tabla 4 para preparar una composición de resina epoxi y se midió su viscosidad a 70 °C. A continuación, cada composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 4 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la rugosidad media aritmética Ra y la resistencia a la flexión. Solo la proporción entre los componentes (D) y (E) difiere entre los Ejemplos 17 a 19. En todos los casos, la composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 1.000 mPa·s o menos a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 10.000 mPa·s o menos a 140 °C y, en consecuencia, su fluidez fue favorable durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Asimismo, la resina curada tenía una Tg de 140 °C o más, y el material compuesto reforzado con fibras también tenía una resistencia al calor, calidad superficial y propiedades mecánicas favorables, incluida una rugosidad media aritmética Ra de 0,4 µm o menos y una resistencia a la flexión de 350 MPa o más.

(Ejemplo comparativo 1)

Se preparó una composición de resina epoxi del mismo modo que en el Ejemplo 3 excepto que se mezclaron los componentes en la proporción especificada en la Tabla 5 sin añadir el componente (E), y se midió su viscosidad a 70°C. A continuación, la composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad y tiempo de vitrificación a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 5 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la resistencia a la flexión. La composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 470 mPa·s a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Sin embargo, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 60 Pa·s a 140 °C y un tiempo de vitrificación de 10 minutos y, en consecuencia, tanto su fluidez como su rendimiento de curado fueron deficientes durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Por otro lado, la resina curada tenía una Tg de 150 °C, y el material compuesto reforzado con fibras también tenía propiedades mecánicas y de resistencia al calor favorables, incluida una resistencia a la flexión de 380 MPa.

(Ejemplo comparativo 2)

Se preparó una composición de resina epoxi de la misma forma que en el ejemplo comparativo 1 excepto que se mezclaron los componentes en la proporción especificada en la Tabla 5 con una mayor cantidad de componente (D), y se midió su viscosidad a 70°C. A continuación, la composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad y tiempo de vitrificación a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 5 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la resistencia a la flexión. La composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 550 mPa·s a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Sin embargo, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 80 Pa·s a 140 °C y un tiempo de vitrificación de 8 minutos y, en consecuencia, tanto su fluidez como su rendimiento de curado fueron deficientes durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Por otro lado, la resina curada tenía una Tg de 148 °C, y el material compuesto reforzado con fibras también tenía propiedades mecánicas y de resistencia al calor favorables, incluida una resistencia a la flexión de 390 MPa.

(Ejemplo comparativo 3)

Se preparó una composición de resina epoxi del mismo modo que en el Ejemplo 3 excepto que se mezclaron los componentes en la proporción especificada en la Tabla 5 sin añadir el componente (D), y se midió su viscosidad a 70°C. A continuación, la composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad y tiempo de vitrificación a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 5 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la resistencia a la flexión. La composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 470 mPa·s a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 500 Pa·s a 140 °C, dando lugar a una fluidez favorable durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Sin embargo, no se produjo vitrificación y el rendimiento de curado fue deficiente. Asimismo, el deficiente rendimiento de curado conduce a un grado insuficiente de reacción de curado de la resina epoxi y el agente de curado. Por consiguiente, la resina curada tenía una Tg baja de 130 °C y el material compuesto reforzado con fibras tenía una pequeña resistencia a la flexión de 300 MPa y no logró desarrollar una alta resistencia al calor ni buenas propiedades mecánicas inherentes a las resinas epoxi.

(Ejemplo comparativo 4)

Se preparó una composición de resina epoxi de la misma forma que en el ejemplo comparativo 3 excepto que se mezclaron los componentes en la proporción especificada en la Tabla 5 con una mayor cantidad de componente (E), y se midió su viscosidad a 70 °C. A continuación, la composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad y tiempo de vitrificación a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 5 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la resistencia a la flexión. La composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 550 mPa·s a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 700 Pa·s a 140 °C, dando lugar a una fluidez favorable durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Sin embargo, no se produjo vitrificación y el rendimiento de curado fue deficiente. Asimismo, el deficiente rendimiento de curado conduce a un grado insuficiente de reacción de curado de la resina epoxi y el agente de curado. Por consiguiente, la resina curada tenía una Tg baja de 120 °C y el material compuesto reforzado con fibras tenía una pequeña resistencia a la flexión de 250 MPa y no logró desarrollar una alta resistencia al calor ni buenas propiedades mecánicas inherentes a las resinas epoxi.

(Ejemplos comparativos 5 y 6)

Se prepararon un SMC y un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que los agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas utilizadas para producir un material compuesto reforzado con fibras tenían un ángulo a y un ángulo b como se especifica en la Tabla 6, seguido de la medición de la rugosidad media aritmética Ra y la resistencia a la flexión. En ambos casos, el material compuesto reforzado con fibras tenía una rugosidad media aritmética Ra de más de 0,4 µm y una resistencia a la flexión de menos de 350 MPa, dando lugar a una calidad superficial y unas propiedades mecánicas deficientes.

(Ejemplo comparativo 7)

Se preparó una composición de resina epoxi de la misma forma que en el Ejemplo 14 excepto que se usó un anhídrido como componente (B) y se mezclaron los componentes en la proporción especificada en la Tabla 6, seguido de la medición de su viscosidad a 70 °C. A continuación, cada composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad a 140 °C. Asimismo, cada composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 6 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la rugosidad media aritmética Ra y la resistencia a la flexión. La composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 30 mPa·s a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 120 Pa·s a 140 °C y, en consecuencia, su fluidez fue favorable durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Asimismo, la resina curada tenía una alta resistencia al calor con una Tg de 142 °C, pero el material compuesto reforzado con fibras tenía una calidad superficial y propiedades mecánicas deficientes, incluida una rugosidad media aritmética Ra de 0,5 µm y una resistencia a la flexión de 300 MPa.

(Ejemplo comparativo 8)

Se preparó una composición de resina epoxi de la misma forma que en el Ejemplo 14 excepto que se usó una amina líquida y una amina sólida como componente (B) y se mezclaron los componentes en la proporción especificada en la Tabla 6, seguido de la medición de su viscosidad a 70 °C. A continuación, la composición de resina epoxi se convirtió en la etapa B manteniéndola a 40 °C durante 24 horas, y se midió su viscosidad a 140 °C. Asimismo, la composición de resina epoxi se combinó con agregados en forma de haz que tenían un ángulo a y un ángulo b como se indica en la Tabla 6 para preparar un SMC y un material compuesto reforzado con fibras, seguido de la medición de la rugosidad media aritmética Ra y la resistencia a la flexión. La composición de resina inmediatamente después de la preparación tenía una viscosidad de 400 mPa·s a 70 °C, y en consecuencia, funcionó adecuadamente a la hora de impregnar la fibra de refuerzo en la etapa de preparación del SMC. Además, la composición de resina después de la conversión en la etapa B tenía una viscosidad de 200 Pa·s a 140 °C y, en consecuencia, su fluidez fue favorable durante la etapa de moldeo por prensado en caliente del SMC. Sin embargo, dado que la ΔT fue 80 °C, la resina curada contenía porciones sin curar y tenía una baja resistencia al calor con una Tg de 120 °C, y aunque el material compuesto reforzado con fibras tenía una alta calidad superficial con una rugosidad media aritmética Ra de 0,3 µm, tenía propiedades mecánicas deficientes, incluida una resistencia a la flexión de 250 MPa.

[Tabla 1]

[Tabla 1]

			Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Composición de resina epoxi	componente (A)	YD 128	60	70	80
		JER 154	40	30	20
	componente (B)	DICY 7	6,5	6,5	6,4
	componente (C)	M20S	6,5	7,6	8,7
		MI	-	-	-
	componente (D)	Omicure 24	3	3	3
		DCMU 99	-	-	-
	componente (E)	bromuro de tetrabutil amonio	3	3	3
		bromuro de tetrafenil fosfonio	-	-	-
2-metil imidazol		-	-	-	
trifenilfosfina		-	-	-	
Propiedades de la composición de resina	inmediatamente después de la preparación	viscosidad a 70 °C [mPa·s]	900	700	500
	después de la conversión en la etapa B	viscosidad a 140 °C [Pa·s]	1000	500	200
		tiempo de vitrificación [minutos]	3,8	4	4,2
	después del curado	temperatura de transición vítrea [°C]	158	154	152
Propiedades del material compuesto reforzado con fibras	ángulo a y ángulo b [°]		90	90	90
	resistencia a la flexión [MPa]		350	370	400

[Tabla 2]

[Tabla 2]

			Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Composición de resina epoxi	componente (A)	YD 128	80	80	80	80	80
		JER 154	20	20	20	20	20
	componente (B)	DICY 7	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
	componente (C)	M20S	-	8,7	8,7	8,7	8,7
		MI	8	-	-	-	-
	componente (D)	Omicure 24	3	-	3	3	3
		DCMU 99	-	3	-	-	-
	componente (E)	bromuro de tetrabutil amonio	3	3	-	-	-
		bromuro de tetrafenil fosfonio	-	-	3	-	-
2-metil imidazol		-	-	-	3	-	
trifenilfosfina		-	-	-	-	3	
Propiedades de la composición de resina	inmediatamente después de la preparación	viscosidad a 70 °C [mPa·s]	400	500	500	500	500
	después de la conversión en la etapa B	viscosidad a 140 °C [Pa·s]	150	200	150	130	220
		tiempo de vitrificación [minutos]	4,4	4,5	4,6	4,7	3,9
	después del curado	temperatura de transición vítrea [°C]	148	152	149	148	154
Propiedades del material compuesto reforzado con fibras	ángulo a y ángulo b [°]		90	90	90	90	90
	resistencia a la flexión [MPa]		400	390	390	380	420

ES 2 908 294 T3

[Tabla 3]

[Tabla 3]

			Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Composición de resina epoxi	componente (A)	YD 128	80	80	80	80	80
		iER 154	20	20	20	20	20
	componente (B)	DICY 7	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
		M20S	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
	componente (C)	MI	-	-	-	-	-
		Omicure 24	4	15	3	3	6
		DCMU 99	-	-	-	-	-
	componente (E)	bromuro de tetrabutil amonio	3	3	4	15	6
		bromuro de tetrafenil fosfonio	-	-	-	-	-
		2-metil imidazol	-	-	-	-	-
trifenilfosfina		-	-	-	-	-	
Propiedades de la composición de resina	inmediatamente después de la preparación	viscosidad a 70 °C [mPa·s]	520	800	520	800	600
	después de la conversión en la etapa B	viscosidad a 140 °C [Pa·s]	220	440	250	1000	600
		tiempo de vitrificación [minutos]	3,9	3,2	4	3,6	3
	después del curado	temperatura de transición vítrea [°C]	150	142	150	140	150
Propiedades del material compuesto reforzado con fibras	ángulo a y ángulo b [°]		90	90	90	90	90
	resistencia a la flexión [MPa]		440	420	430	400	450

[Tabla 4]

		Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Composición de resina epoxi	componente (A)	YD 128	80	80	80	80	80
	componente (B)	jER 154	20	20	20	20	20
	componente (B)	DICY7	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
	componente (B)	MH-700	-	-	-	-	-
	componente (B)	jER Cure W	-	-	-	-	-
Propiedades de la composición de resina	componente (C)	3,3'-DAS	-	-	-	-	-
	componente (D)	M20S	6,5	8,7	8,7	8,7	8,7
	componente (E)	Omicure 24	-	3	3	15	3
	componente (E)	bromuro de tetrabutil amonio trifenilfosfina	-	3	-	3	15
	componente (E)	trifenilfosfina	-	-	3	-	-
Propiedades del material compuesto reforzado con fibras	inmediatamente después de la preparación	ΔT [°C]	45	40	35	25	32
	después de la conversión en la etapa B	viscosidad a 70 °C [mPa ■ s]	450	500	500	800	800
	después del curado	viscosidad a 140 °C [Pa s]	300	200	220	440	1000
	ángulo a y ángulo b [°]	temperatura de transición vítrea [°C]	140	152	154	142	140
	rugosidad media aritmética Ra [µm]	ángulo a y ángulo b [°]	12	12	12	12	12
resistencia a la flexión [MPa]	rugosidad media aritmética Ra [µm]	0,4	0,3	0,2	0,3	0,25	
	resistencia a la flexión [MPa]	370	430	470	450	460	480

[Tabla 5]

[Tabla 5]

			Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Composición de resina epoxi	componente (A)	YD 128	80	80	80	80
		jER 154	20	20	20	20
	componente (B)	DICY 7	6,4	6,4	6,4	6,4
		M20S	8,7	8,7	8,7	8,7
	componente (C)	MI	-	-	-	-
		Omicure 24	3	9	-	-
	componente (D)	DCMU 99	-	-	-	-
		componente (E)	bromuro de tetrabutil amonio	-	-	3
	bromuro de tetrafenil fosfonio		-	-	-	-
	2-metil imidazol		-	-	-	-
trifenilfosfina	-		-	-	-	
Propiedades de la composición de resina	inmediatamente después de la preparación	viscosidad a 70 °C [mPa · s]	470	550	470	550
	después de la conversión en la etapa B	viscosidad a 140 °C [Pa·s]	60	80	500	700
		tiempo de vitrificación [minutos]	10	8	-	-
	después del curado	temperatura de transición vítrea [°C]	150	148	130	120
Propiedades del material compuesto reforzado con fibras	ángulo a y ángulo b [°]		90	90	90	90
	resistencia a la flexión [MPa]		380	390	300	250

[Tabla 6]

[Tabla 6]

			Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	
Composición de resina epoxi	componente (A)	YD 128	60	60	60	60	
		jER 154	40	40	40	40	
	componente (B)	DICY 7	6,5	6,5	-	-	
		componente (B')	MH-700	-	-	88,9	-
			jER Cure W	-	-	-	14,5
	componente (C)	3,3'-DAS	-	-	-	13,2	
		M20S	6,5	6,5	8,7	8,7	
	componente (D)	Omicure 24	-	-	-	-	
componente (E)	bromuro de tetrabutil amonio	-	-	-	-		
	trifenilfosfina	-	-	-	-		
Propiedades de la composición de resina	inmediatamente después de la preparación	ΔT [°C]	45	45	13	80	
		viscosidad a 70 °C [mPa·s]	450	450	30	400	
	después de la conversión en la etapa B	viscosidad a 140 °C [Pa·s]	300	300	120	200	
	después del curado	temperatura de transición vítrea [°C]	140	140	142	120	

(continuación)

		Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
Propiedades del material compuesto reforzado con fibras	ángulo a y ángulo b [°]	1	40	12	12
	rugosidad media aritmética Ra [µm]	0,5	0,6	0,5	0,3
	resistencia a la flexión [MPa]	340	330	300	250

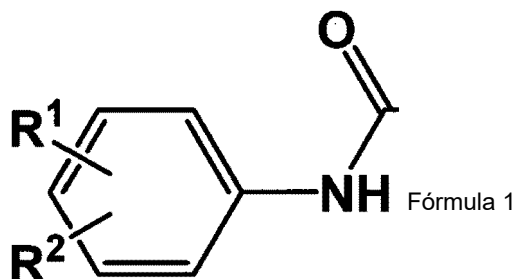
Aplicabilidad industrial

- 5 La composición de resina epoxi de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención tiene un tiempo de ocupación del molde corto durante la etapa de moldeo y es capaz de formar un buen material compuesto reforzado con fibras sin sufrir una salida de la matriz durante la etapa de calentamiento y prensado por moldeo del SMC, funcionando así más favorablemente que las resinas de matriz convencionales para el refuerzo de fibras, particularmente las composiciones de resina epoxi convencionales para la preparación del SMC. Los SMC que
- 10 contienen, como resina de matriz, la composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención pueden proporcionar materiales compuestos reforzados con fibras que muestran una alta resistencia al calor y buenas propiedades mecánicas inherentes a las resinas epoxi y también pueden proporcionar materiales compuestos reforzados con fibras que tienen una buena calidad superficial y propiedades mecánicas, sirviendo así favorablemente como materiales para elementos estructurales de equipos industriales, automóviles y aeronaves.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras que comprende los siguientes componentes (A) a (E):

- componente (A): una resina epoxi
 componente (B): una diciandiamida o un derivado de la misma
 componente (C): un compuesto poliisocianato, y
 componente (D): un compuesto de urea representado por la fórmula (1):



(en la que R¹ y R² son cada uno independientemente H, CH₃, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, halógeno, o NH-CO-NR³R⁴; y R³ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo, grupo alilo, grupo alcoxi, grupo alquenoilo, grupo aralquilo, o un compuesto alicíclico que contiene a la vez R³ y R⁴, conteniendo todos de 1 a 8 átomos de carbono), y
 componente (E): al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio, compuestos de imidazol y compuestos de fosfina.

2. Una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras como se expone en la reivindicación 1, en donde el componente (E) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario y compuestos de fosfina.

3. Una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras como se expone en las reivindicaciones 1 o 2, en donde el componente (E) representa 15 partes en masa o menos respecto a 100 partes en masa del componente (A).

4. Una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras como se expone en una cualquiera de las reivindicación 1 a 3, en donde el componente [D] es 2,4-bis(3,3-dimetilureido)tolueno.

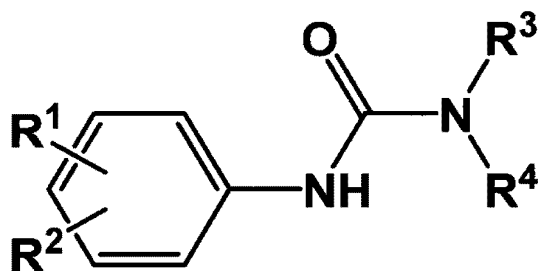
5. Una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras como se expone en una cualquiera de las reivindicación 1 a 4, en donde el componente (D) representa 15 partes en masa o menos respecto a 100 partes en masa del componente (A).

6. Un compuesto de moldeo en láminas (i) que comprende una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras que comprende los componentes (A) a (E) como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y fibra de refuerzo; o (ii) que comprende agregados en forma de haz de fibras de refuerzo discontinuas y una composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras, estando los agregados en forma de haz de tal modo que en el plano que tiene la mayor anchura perpendicular a la dirección de alineación de las fibras de refuerzo, los dos ángulos agudos, denominados ángulo a y ángulo b, formados entre la dirección de alineación de las fibras de refuerzo y los lados formados por las redes de ambos extremos de las fibras de refuerzo en los agregados en forma de haz son 2° o más y 30° o menos,

la composición de resina epoxi que contiene los componentes (A) a (C) como se define en la reivindicación 1, y en la curva de flujo de calor en la cual el eje vertical y el eje horizontal representan el flujo de calor medido por calorimetría diferencial de barrido y la temperatura, respectivamente, siendo la ΔT a media anchura 15 °C o más y 50 °C o menos.

7. Un compuesto de moldeo en láminas como se expone en la reivindicación 6, en donde se cumple (ii) y la composición de resina epoxi para materiales compuestos reforzados con fibras contiene el componente (D) y el componente (E) descrito a continuación:

componente (D): un compuesto de urea representado por la fórmula (1):



Fórmula 1

- (en la que R^1 y R^2 son cada uno independientemente H, CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , NO_2 , halógeno, o $NH-CO-NR^3R^4$; y R^3 y R^4 son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo, grupo alilo, grupo alcoxi, grupo alqueno, grupo aralquilo, o un compuesto alicíclico que contiene a la vez R^3 y R^4 , conteniendo todos de 1 a 8 átomos de carbono),
- 5 y
componente (E): al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio, compuestos de imidazol y compuestos de fosfina.
- 10 8. Un compuesto de moldeo en láminas como se expone en la reivindicación 7, en donde el componente (E) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario y compuestos de fosfina.
9. Un compuesto de moldeo en láminas como se expone en las reivindicaciones 7 u 8, en donde el componente (E) representa 15 partes en masa o menos respecto a 100 partes en masa del componente (A).
- 15 10. Un compuesto de moldeo en láminas como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde el componente [D] es 2,4-bis(3,3-dimetilureido)tolueno.
11. Un compuesto de moldeo en láminas como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde el componente (D) representa 15 partes en masa o menos respecto a 100 partes en masa del componente (A).
- 20 12. Un compuesto de moldeo en láminas como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en donde la fibra de refuerzo es fibra de carbono.
- 25 13. Un material compuesto reforzado con fibras producido mediante el curado de un compuesto de moldeo en láminas como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12.

[Fig. 1]

