



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 026**

51 Int. Cl.:

**C08L 63/00** (2006.01)      **C08G 8/10** (2006.01)  
**C08L 101/00** (2006.01)    **C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 59/40** (2006.01)    **C08K 5/00** (2006.01)  
**C08K 5/357** (2006.01)    **C09J 163/00** (2006.01)  
**C09J 163/02** (2006.01)    **C09J 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06844670 .7**

96 Fecha de presentación : **30.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1954759**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2008**

54 Título: **Composiciones endurecibles.**

30 Prioridad: **02.12.2005 US 291850**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.06.2011**

73 Titular/es: **HENKEL CORPORATION**  
**1001 Trout Brook Crossing**  
**Rocky Hill, Connecticut 06067, US**

72 Inventor/es: **Li, Wei, Helen;**  
**Lehmann, Stanley, L., y**  
**Wong, Raymond, S.**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

**ES 2 361 026 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

Composiciones endurecibles

Fundamento de la invención

Campo de la invención

Esta invención se refiere a las composiciones endurecibles de (a) benzoxazinas, (b) a una combinación de aductos, uno de las cuales se prepara a partir de compuestos que contienen grupos hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y compuestos fenólicos y el segundo de los cuales se prepara a partir del primer aducto y de compuestos que contienen grupos epoxi, (c) resinas epoxi y (d) endurecedores, si es necesario.

Descripción detallada de la tecnología relacionada

Se conocen las mezclas de resinas epoxi y poliuretanos con terminación fenólica. Los poliuretanos se obtienen normalmente haciendo reaccionar los isocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilo; los productos de poliuretano resultantes ya no deberían contener grupos hidroxilo fenólicos libres. Dichos productos de poliuretano se pueden combinar con resinas epoxi y agentes de vulcanización o endurecido amínicos para dar agentes de revestimiento endurecibles, que se caracterizan por una mayor elasticidad. Por ejemplo, ver las patentes americanas números 4.423.201 y 3.442.974.

Las resinas epoxi también se pueden mezclar con copolímeros a base de butadieno y acrilonitrilo para incrementar la resistencia al impacto y/o la flexibilidad del producto endurecido. No obstante, generalmente dichos copolímeros tienen la resistencia a la tracción y la temperatura de transición vítrea de los productos endurecidos resultantes.

La patente americana nr. 5.278.257 (Malhaupt) se refiere a una composición que contiene un copolímero a base de al menos un 1,3-dieno y al menos un comonomero polar, insaturado etilénicamente, un poliuretano con un grupo fenol terminal, una poliurea o una poliurea-uretano de una fórmula determinada, una vez eliminado el isocianato terminal, los grupos amino o hidroxilo, que es soluble o dispersable en las resina epoxi, siendo preciso que al menos uno de estos grupos sea una amina terciaria y donde la proporción en peso del comonomero respecto al poliuretano, poliurea o poliuretano, oscile entre 5:1 y 1:5, y una resina epoxi tenga al menos dos grupos 1,2-epóxido por molécula.

La publicación de la solicitud de patente americana número 2005/0070634 describe una composición que comprende a) una o más resinas epoxi; b) una o más resinas epoxi modificadas con caucho; c) una o más composiciones endurecedoras que comprenden el producto de reacción de uno o más prepolímeros con un grupo isocianato terminal y uno o más compuestos que tienen uno o más grupos bisfenólicos, fenólicos, de alcohol bencílico, aminofenilo o bencilamino, donde el producto de reacción termina con el compuesto de revestimiento; d) uno o más agentes de curado y uno o más catalizadores para resinas epoxi que inician el curado a una temperatura de aproximadamente 100°C o más; y e) si fuera preciso, material de relleno, promotores de adherencia, agentes humectantes y aditivos reológicos útiles en las composiciones adhesivas epoxi. La composición adhesiva resultante tiene una viscosidad a 45°C de aproximadamente 20 Pa.s. a 400 Pa.s.

Las mezclas de resinas epoxi y benzoxazinas también son conocidas. Por ejemplo, en las patentes americanas 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484(Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) y 5.445.911 (Schreiber). Estas mezclas son potencialmente útiles desde el punto de vista comercial ya que las resinas epoxi pueden reducir la viscosidad de fusión de las benzoxazinas lo que permite el uso de una carga de relleno superior mientras se mantiene una viscosidad manejable. Sin embargo, las resinas epoxi aumentan a menudo de forma no deseable la temperatura a la cual las benzoxazinas polimerizan.

Las mezclas ternarias de resinas epoxi, benzoxazinas y resinas fenólicas también son conocidas. Ver la patente americana 6.207.786 (Ishida), y S. Rimdusit y H. Ishida, "Development of new class of Electronic packaging materials based on ternary system of benzoxazine, epoxi and phenolic resin", Polymer, 41, 7941-49 (2000).

Las mezclas de benzoxazinas y materiales endurecibles que no sean ni resinas epoxi ni resinas fenólicas también se conocen. La patente americana nr. 6.620.925(Musa) tiene ese objetivo y hace referencia a una composición endurecible que tiene una serie de compuestos de benzoxazina sin otra funcionalidad reactiva que no sea la de la benzoxazina (aparte de los grupos alilo y propargilo que se mencionan pero no reivindican) y a un compuesto endurecible o resina seleccionada entre los éteres de vinilo, silanos de vinilo, compuestos o resinas que tienen funcionalidad de vinilo o alilo, compuestos de tiofenos o resinas que contienen grupos estirénicos o de cinamilo, fumaratos, maleatos, acrilatos, maleimidias, ésteres de cianato y resinas híbridas que contienen tanto silano de vinilo como cinamilo, grupos estirénicos, acrilatos o maleimidias.

Además, la patente americana nr. 6.743.852 (Dershem) informa sobre combinaciones de benzoxazinas líquidas y una composición de resina termoestable para adherir materiales con coeficientes distintos de expansión térmica que comprende a) un compuesto de benzoxazina en forma líquida, b) compuestos termoestables que incluyen éster

epoxi, ester de cianato, maleimida, acrilato, metacrilato, éter de vinilo, ester de estireno, ester de vinilo, éter de propargilo, amida de dialilo, acetileno aromático, benzociclobuteno, tiolenos, maleatos, oxazolona e itaconato, c) opcionalmente, uno o más antioxidantes, agentes de control de la hemorragia, rellenos, diluyentes, agentes de acoplamiento, promotores de adherencia, flexibilizadores, colorantes y pigmentos y d) un iniciador de la vulcanización o del curado.

Y. Cui, y cols. han informado sobre la síntesis y caracterización de las redes de polímeros interpenetradas a base de poliuretano/polibenzoxazina. Ver Y. Cui, y cols. "Synthesis and Characterization of Polyurethane/Polybenzoxazine-based interpenetrating Polymer Networks (IPNs)", School of Chemistry and Chemical Technology, Polymer International, 52:1246-1248(2003).

T. Takeichi, y cols. han informado sobre la síntesis y caracterización de películas de poliuretano-benzoxazina como un tipo nuevo de compuestos de poliuretano/resinas fenólicas. Ver T. Takeichi, y cols. "Synthesis and Characterization of Poly(urethane/benzoxazine) films as novel type of Polyurethane/Phenolic Resin Composites", School of Material Science, Toyohashi University of Technology, 4165-4176(2000).

Sin embargo, hasta la fecha se cree que no se ha vendido ni informado sobre la combinación de benzoxazinas, aductos de resina epoxi, compuestos de poliuretano con un grupo hidroxilo terminal (como el fenólico) y compuestos fenólicos, resinas epoxi y si es preciso endurecedores para conseguir composiciones endurecibles, cuyos productos de reacción demuestren unas mejores propiedades físicas, como la dureza y la compresión después del impacto.

#### Resumen de la invención

La presente invención se refiere a las composiciones endurecibles de (a) benzoxazinas, (b) a una combinación de aductos, uno de los cuales se prepara a partir de compuestos que contienen grupos hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y compuestos fenólicos y el segundo de los cuales se prepara a partir del primer aducto y de compuestos que contienen grupos epoxi, (c) resinas epoxi y (d) endurecedores, si es necesario.

Cada uno de estos (y otros componentes) se describen con detalle en el apartado siguiente titulado Descripción detallada de la invención.

#### Breve descripción de la figura

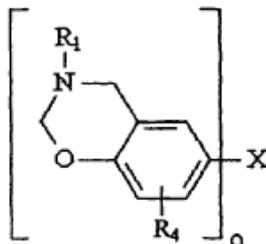
La figura 1 muestra un esquema sintético mediante el cual se puede preparar un aducto de compuestos que contienen grupos hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y compuestos fenólicos ("primer aducto") y un aducto del primer aducto, compuestos que contienen grupos epoxi y compuestos fenólicos ("segundo aducto") utilizado en la composición de la invención.

En la figura 1, el término "poliol" se refiere al diol de óxido de polibutileno que se muestra como el primer reactante en la parte A; el término "PU" se refiere al enlace o enlaces de poliuretano; el término "EP" se refiere al éter de diglicidilo de bisfenol A, o al fenol epoxidizado; y el término "BPA" se refiere al bisfenol A que aparece como el segundo reactante en la parte E.

#### Descripción detallada de la invención

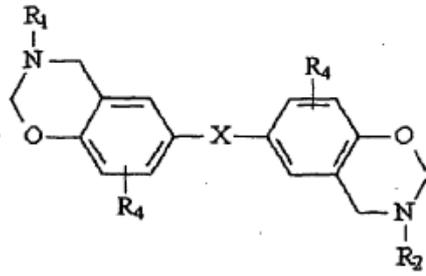
##### Benzoxazinas

La benzoxazina puede abarcar la estructura siguiente:



donde  $o$  es 1-4,  $X$  se elige de un enlace directo (cuando  $o$  es 2), un grupo alquilo (cuando  $o$  es 1), alquilenilo (cuando  $o$  es 2-4), carbonilo (cuando  $o$  es 2), tiol (cuando  $o$  es 1), tioeter (cuando  $o$  es 2), sulfóxido (cuando  $o$  es 2), y sulfona (cuando  $o$  es 2),  $R_1$  se elige entre el hidrógeno, el grupo alquilo, alquilenilo y arilo, y  $R_4$  se elige entre un hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo y un grupo alquilenilo.

De forma más específica, en la estructura I la benzoxazina puede corresponder a la estructura siguiente:

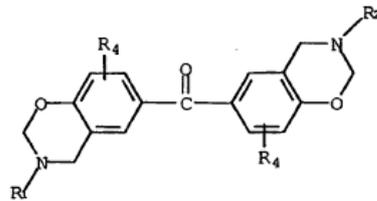


II

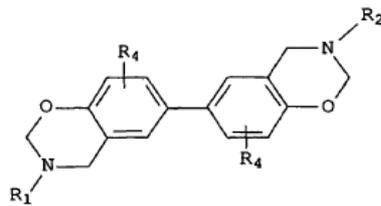
5 donde X se elige entre un enlace directo, el grupo CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, S, S=O y O=S=O, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o distintos y se eligen de los grupos hidrógeno, alquilo, como el metilo, etilo, propilos y butilos, alqueniilo como el alilo y arilo y los R<sub>4</sub> son iguales o distintos y se eligen entre un hidrógeno o un grupo alqueniilo, como el alilo.

Las benzoxazinas representativas en la estructura II incluyen:

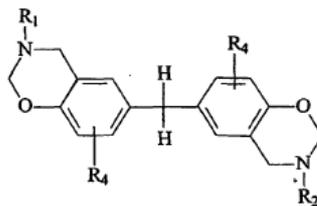
10



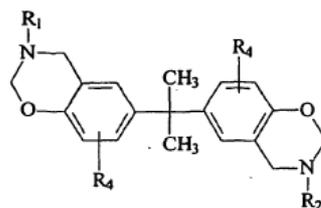
III



IV



V

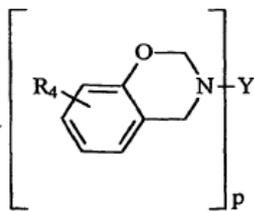


VI

15

donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son tal como se han definido antes.

Alternativamente, la benzoxazina puede ser abarcada por la estructura siguiente:



5

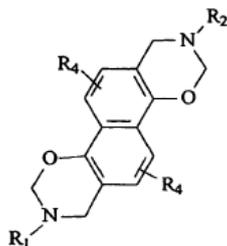
VII

donde p es 2, Y se elige entre los grupos bifenilo (cuando p es 2), el difenilmetano (cuando p es 2), difenilisopropano (cuando p es 2), difenilsulfuro (cuando p es 2), difenilsulfóxido (cuando p es 2), difenilsulfina (cuando p es 2), y difenilcetona (cuando p es 2), y R<sub>4</sub> se elige del hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo.

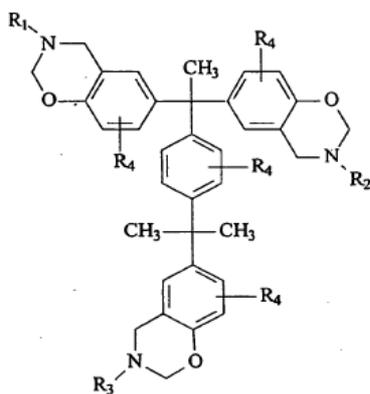
10

Aunque no correspondan a las estructuras I ó VII, existen otras benzoxazinas con las estructuras siguientes:

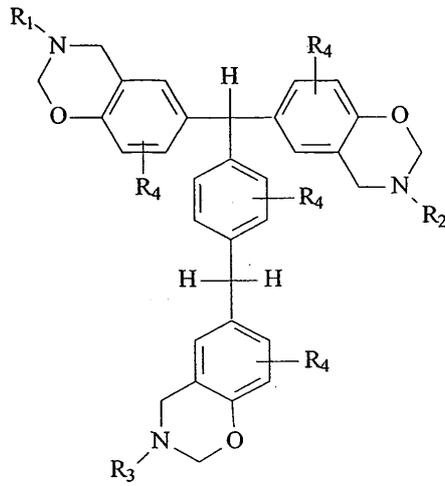
15



VIII



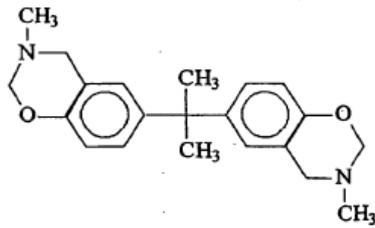
IX



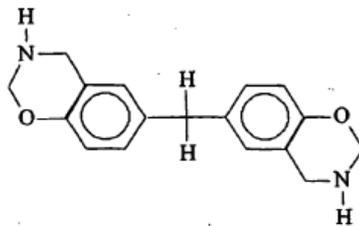
X

donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> se han definido como antes y R<sub>3</sub> se ha definido como R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub>.

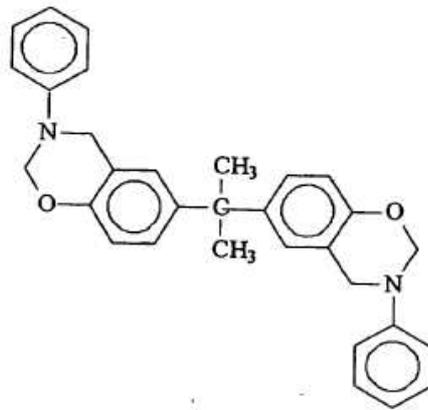
5 Ejemplos específicos de estas benzoxazinas incluyen:



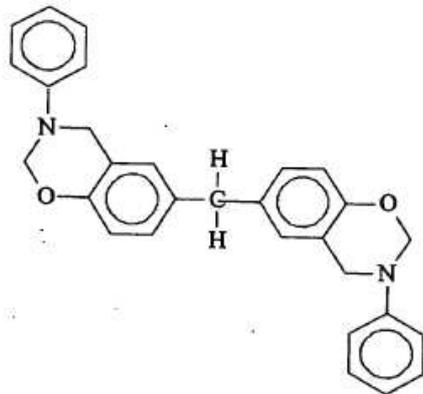
XI



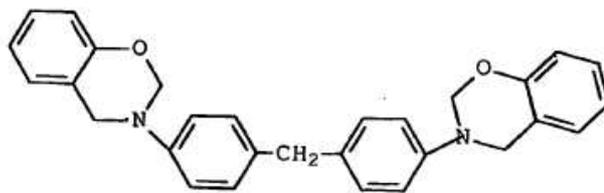
XII



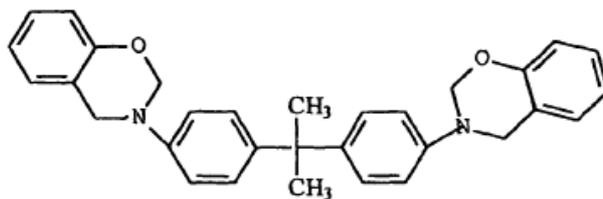
**XIII**



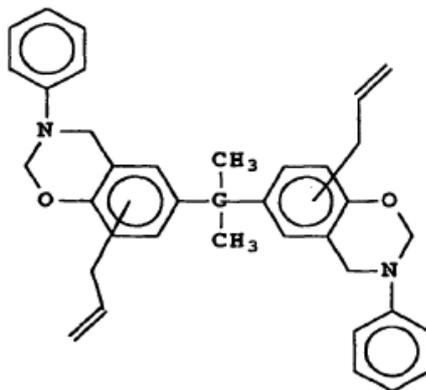
**XIV**



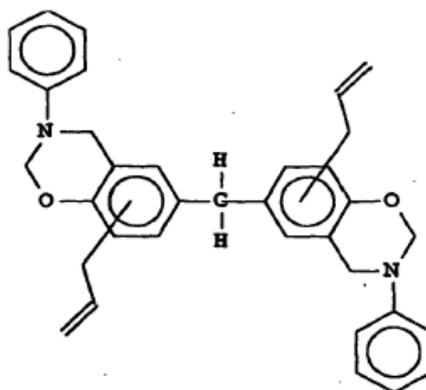
**XV**



**XVI**



**XVII**

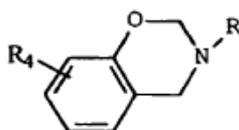


**XVIII**

El componente de benzoxazina puede incluir la combinación de benzoxazinas multifuncionales, o puede ser la combinación de una o más benzoxazinas multifuncionales o bien de una o más benzoxazinas monofuncionales.

5

Ejemplos de benzoxazinas monofuncionales pueden ser abarcados por la estructura siguiente:

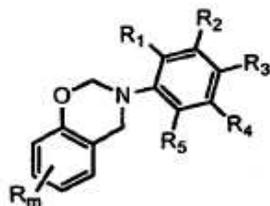


**XIX**

10

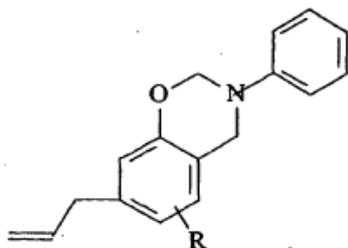
donde R es un alquilo, como el metilo, etilo, propilo y butilo, o bien arilo con o sin sustitución en uno, algunos o todos los lugares disponibles sustituibles y R<sub>4</sub> se elige entre el hidrógeno, halógeno, alquilo o alqueno.

Por ejemplo, las benzoxazinas monofuncionales pueden ser abarcadas por la estructura



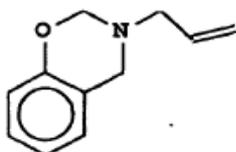
XX

- 5 donde en este caso R se elige de los grupos alquilo, alquenilo, cada uno de los cuales es sustituido si es preciso por uno o más O, N, S, C=O, COO y NHC=O, y arilo; m es 0-4; y R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> se eligen independientemente uno de otro del hidrógeno, alquilo, alquenilo, cada uno de los cuales es sustituido si es preciso por uno o más O, N, S, C=O, COO y NHC=O, y arilo.
- 10 Los ejemplos específicos de dicha benzoxazina monofuncional son:



XXI

- 15 donde R es tal como se ha definido antes; o bien



XXII

- 20 Las benzoxazinas se encuentran en la actualidad en el comercio y proceden de diversas fuentes como Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc.; y Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japón, de manera que este último ofrecen entre otras cosas resinas de benzoxazina B-a, B-m, F-a, C-a, Pd y F-a.
- 25 Sin embargo, si se desea en lugar de utilizar fuentes disponibles en el comercio, la benzoxazina se puede preparar normalmente haciendo reaccionar un compuesto fenólico, como el bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o el tioldifenol, con un aldehído y una alquil- o arilamina. La patente americana número 5.543.516 describe un método para formar benzoxazinas, donde la reacción puede variar entre unos pocos minutos y unas pocas horas, dependiendo de la
- 30 concentración de reactante, de la reactividad y de la temperatura. Ver también Burke y cols., J. Org. Chem., 30(10), 3423(1965); ver las patentes americanas 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) y 5.443.911 (Schreiber).

- La benzoxazina debería estar presente en la composición de la invención en una cantidad de aproximadamente 10 a 90% en peso, como de 25 a un 75% en peso, preferiblemente de 35 a un 65% en peso, en base al peso total de la
- 35 composición.

La polimerización de la benzoxazina se puede iniciar por sí sola a una temperatura elevada y también por inclusión de iniciadores catiónicos, como los ácidos de Lewis, y otros iniciadores catiónicos conocidos, como los haluros metálicos; los derivados organometálicos; los compuestos de metaloforirina como el cloruro de ftalocianina de aluminio;

el tosilato de metilo, triflato de metilo y ácido triflico, y los oxihaluros. Probablemente se pueden utilizar materiales básicos como los imidizaoles para iniciar la polimerización.

Aductos

5

Primer aducto

La referencia a la figura 1 puede ser útil para comprender como se puede preparar aquí el primer aducto útil.

10 El primer aducto se prepara a partir de compuestos que contienen grupos hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y compuestos fenólicos. La parte A en la figura 1 muestra la reacción de un compuesto que contiene un grupo hidroxilo con un compuesto que contiene isocianato para dar un poliuretano con grupos terminales de isocianato, que corresponde a la parte B. El poliuretano con los grupos terminales de isocianato se hace reaccionar luego con un compuesto fenólico, aquí el fenol p-amino hidroxilamina, para dar el primer aducto, un prepolímero de poliuretano terminado en un grupo hidroxilo, que aparece como parte D. Esta reacción se muestra como parte C en la figura 1.

20 Para estos reactantes, el compuesto que contiene el grupo hidroxilo, como un éter de polialquileño terminado en un hidroxilo, se puede hacer reaccionar con un compuesto que contiene isocianato, como un diisocianato, durante un tiempo y en una cantidad suficientes para garantizar el revestimiento con isocianato del éter de polialquileño terminado en un hidroxilo. Por consiguiente, el éter de polialquileño con un grupo hidroxilo terminal se podrá mezclar con el diisocianato y reaccionar a una temperatura entre 50°C y unos 80°C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,5 a 2,5 horas, a poder ser bajo una atmósfera inerte, como una manta de nitrógeno, para formar un prepolímero de poliuretano con un isocianato terminal, con el cual podrá reaccionar un compuesto fenólico, como una hidroxilamina, dando lugar a la formación de un prepolímero de poliuretano terminado en un grupo hidroxilo (ver partes C y D en la figura 1).

25 A pesar de lo que se muestra en la figura 1, el aducto de poliuretano terminado en un grupo hidroxilo, formado como el primer aducto se puede preparar siguiendo vías alternativas dependiendo de la naturaleza de los reactivos de partida.

30 Por ejemplo y sin que se muestre en la figura 1, el prepolímero se puede hacer reaccionar primero con fosgeno y el derivado resultante de clorocarbonilo se puede hacer reaccionar luego con un compuesto que contiene hidroxilo, como el fenol o amino fenol.

35 Hablando de forma más general y haciendo referencia a la figura 1, el compuesto que contiene un grupo hidroxilo, como el éter de polialquileño hidroxilado, se hace reaccionar con el compuesto que contiene un isocianato, como un poliisocianato, si es preciso en presencia de un catalizador, como un catalizador de condensación adecuado para catalizar la reacción entre los grupos hidroxilo y los grupos isocianato. El compuesto que contiene un grupo hidroxilo y el compuesto que contiene isocianato se dejan reaccionar hasta que se forma un prepolímero de uretano, que termina con grupos isocianato y básicamente éter de polialquileño, sin que quede ningún grupo hidroxilo presente de los grupos hidroxilados.

45 Tal como se ha indicado, esta reacción puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de condensación. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen las sales estannosas de los ácidos carboxílicos, como el octoato de estaño, oleato de estaño, acetato de estaño y laureato de estaño; los dicarboxilatos de dialquibutina, como el dilaureato de dibutiltina y el diacetato de dibutiltina; las aminas terciarias y los mercáptidos de estaño. En caso de que se utilice, la cantidad de catalizador empleada se encuentra generalmente entre el 0,00024 y el 5% en peso de reactantes catalizados, dependiendo de la naturaleza de los reactantes.

50 Los compuestos que contienen grupos hidroxilo y que se han utilizado para fabricar el prepolímero de poliuretano deberían tener un peso molecular de 1500 a 3000 (promedio "Mn"), y el compuesto que contiene isocianato debería tener un peso molecular de 150 a 400 Mn para los compuestos que contienen isocianato monomérico y hasta 2000 Mn para los compuestos que contienen isocianato polimérico, de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel ("GPC"), usando estándares de polietilenglicol para fines de calibración.

55 Por consiguiente, el primer aducto debería tener un peso molecular del orden de 55000 a 90000 Mn, como de 65000 a 75000 Mn, medido con GPC.

El primer aducto debería tener una temperatura de reblandecimiento inferior a 120°C.

60 El primer aducto se puede utilizar en una cantidad de 0,05 a 20, así como de 0,5 a 10% en peso.

Compuestos que contienen grupos hidroxilo

65 Los compuestos que contienen grupos hidroxilo, como los éteres de polialquileño hidroxilados, forman un prepolímero de poliuretano con el compuesto que contiene isocianato. Los éteres de polialquileño incluyen una serie de grupos hidrocarbonados separados por átomos de oxígeno y que terminan con grupos hidroxilo. Los grupos hidrocarbonados

dos deberían ser grupos de alquilenos – cadena lineal o ramificada – y deberían tener entre 2 y 6 átomos de carbono, es decir de 3 a 4 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 4 átomos de carbono.

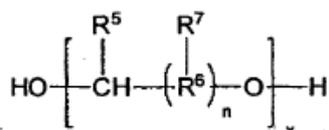
5 Por tanto los grupos de alquileo pueden proceder de óxido de etileno, óxidos de propileno, óxidos de butileno o bien tetrahidrofurano. Preferiblemente, los polioles de poliéter utilizados para preparar el prepolímero tienen una funcionalidad de 2 a 6, como de 2 a 4, a ser posible de 2 a 3. Por tanto, el éter de polialquileo hidroxilado debería tener un peso molecular de 400 a 8000 Mn, es decir de 1000 a aproximadamente 3000 Mn.

10 Los compuestos que contienen grupos hidroxilo también pueden ser prepolímeros segmentados que contienen segmentos de poliéter, como amidas de poliéter, uretanos de poliéter y ureas de poliéter. El polialquileo tal como se utiliza en este contexto consiste en un poliéter que tiene unidades repetidas de grupos de alquilenos en cadena lineal o ramificada.

15 Otros ejemplos de compuestos que contienen grupos hidroxilo incluyen polioles de tioeter de polialquileo, por ejemplo, los productos de condensación del tiodiglicol con el mismo y con dioles y/o polioles, por ejemplo, el 1,6-hexanodiol, trietilenglicol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o bien 1, 1,1-trimetilolpropano.

20 Otros ejemplos incluyen polibutadienos o bien dioles de óxido de polialquileo terminados en un grupo hidroxilo, como los dioles de óxido de polipropileno similares a los vendidos por Bayer AG con la marca comercial ACCLAIM y por Lyondell Chemical Co., Houston, TX, con la marca comercial de POLYMEG. Por ejemplo, ACCLAIM 2200 y POLYMEG 2000 son dioles de éter de polipropileno, disponibles en el comercio y útiles en la presente invención. Además, el TERATHANE 2000, que es el diol de éter de polibutileno, es especialmente útil.

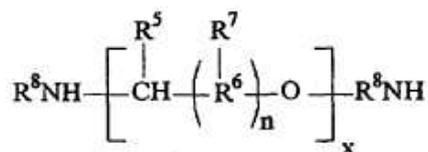
25 Los compuestos que contienen grupos hidroxilo pueden formar la estructura XXIII:



**XXIII**

donde R<sup>5</sup> es H, R<sup>6</sup> es CH, R<sup>7</sup> es H, n es 2-6, así como 3-4, y x es 12-45, así como 20-35.

30 Además, los éteres de polialquileo terminados en un grupo amino se podrán utilizar en lugar de o en relación con los éteres de polialquileo terminados en un grupo hidroxilo y corresponderán a la estructura XXIV:



**XXIV**

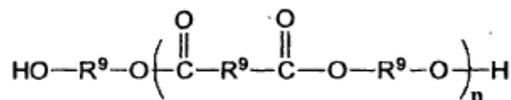
35

donde R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, n, y x son determinados, y R<sup>8</sup> es el alquileo como en la estructura XXIII.

40 Además, los compuestos que contienen grupos hidroxilo pueden ser poliésteres terminados en un grupo hidroxilo.

Los poliésteres con un hidroxilo incluyen una amplia variedad de materiales que incluyen los ésteres de polietilenglicol como los ésteres de polietileno y polipropilenglicol.

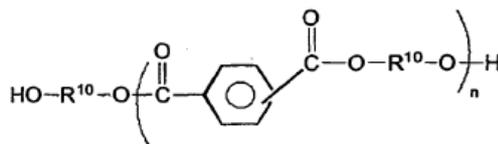
45 Entre los dioles de poliéster útiles se conocen los ésteres polialifáticos y poliaromáticos. Entre los ésteres más de-seados se encuentran los ésteres aromáticos como los que conforman la estructura XXV



XXV

donde  $\text{R}^9$  es un radical polialquileno o poliarileno y  $n$  es 1-100.

- 5 Los ésteres poliaromáticos como los que tienen la estructura XXVI son también útiles:



XXIV

donde  $\text{R}^{10}$  es el óxido de polialquileno  $\text{C}_{2-10}$ , y preferiblemente el óxido di-, tri-, o tetrametileno.

- 10 Mientras que en este contexto hemos hablado sobre compuestos que contienen grupos hidroxilo, existen alternativas que incluyen versiones de grupos amino y tiol. Y naturalmente aquí se pueden utilizar combinaciones de dichos compuestos.
- 15 El compuesto que contiene grupos hidroxilo se debería utilizar en una proporción en peso frente al compuesto que contiene isocianato del orden de 1:10 a 1:2, como de 1:8 a 1:4, por ejemplo, 1:6.

Compuestos que contienen isocianato

- 20 Los compuestos que contienen isocianato utilizados para preparar el poliuretano terminado en un isocianato deberían ser un poliisocianato, como el diisocianato (por ejemplo, un diisocianato alifático, ciclo alifático, aromático o aralifático) o bien un triisocianato, que sea reactivo con el compuesto que contiene hidroxilo tal como se ha descrito antes o bien, si es preferible, en combinación con alargadores de cadena (compuestos de polihidroxilo de cadena corta, polisulfidrido o poliamina) o bien un prepolímero de poliisocianato derivado de un prepolímero de poliamina,
- 25 como una polieteramina.

Muchos diisocianatos son útiles para reaccionar en estas condiciones y la elección de uno en particular se deja a aquellas personas que trabajan en ello y probablemente dependerá de la disponibilidad comercial y de la finalidad del compuesto en particular.

- 30 Los diisocianatos útiles pueden ser: diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de heptametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, diisocianato de hexadecametileno, diisocianato de octadecametileno, diisocianato de eicosametileno, diisocianato de ciclohexametileno, diisocianato de ciclohexametileno o diisocianato de cicloheptaleno, o bien bis-ciclohexaleno, diisocianato de ciclohexaleno, diisocianato de ciclohexilmetileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de fenilo, diisocianato de tolueno (como el 2,4-diisocianatotolueno y 2,6-diisocianatotolueno), diisocianato de 4,4'-difenilo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de dianisidina, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de éter 4,4'-difenílico, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, 1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de tetraclorofenileno, diisocianato de 2,6-dietil-p-fenileno, diisocianato de 3,5-dietil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de 2-cloropropano, diisocianato de 2,2'-dietileter, diisocianato de 3-(dimetilamina)pentano, diisocianato de tetraclorofenileno, diisocianato de 3-heptano y diisocianato de transvinileno.
- 45 Ejemplos adicionales de isocianatos adecuados son el 4,4'-diisocianatodifenilmetano uretanizado, 4,4'-diisocianatodifenilmetano carbodiimidizado, la uretdiona del 2,4-diisocianatotolueno, el triisocianatotrifenilmetano, el aducto formado a partir del diisocianatotolueno y el trimetilolpropano, el trímero formado a partir del diisocianatotolueno, diisocianato-m-xilileno, N,N'-di-(4-metil-3-isocianatofenil)-urea, los productos de trimerización mixta del diisocianatotolueno y del 1,6-diisocianatohexametileno, el 1,6-diisocianatohexano, 3,5,5-trimetil-1-isociano-3-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforeno), el N,N,N' '-tri-(6-isocianatohexil)-biuret, 2,2,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, diisocianato, 4,4'-diisocianatodicrolohexilmetano, diisocianato de hexano y 2,6-diisocianatohexanoato de metilo.
- 50

Tal como se ha mencionado antes también se pueden utilizar prolongadores de cadena como dioles y polioles. Por

ejemplo, el 1,4-butanodiol, 1,1,1-trimetilolpropano o bien 2-hidroxiéter de hidroquinona, o bien diaminas, como diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminociclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano y 1,2-propilendiamina o hidracina, hidracidas de aminoácido, hidracidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidracidas y bis-semicarbazidas.

##### 5 Agente de revestimiento

El agente de revestimiento utilizado para reaccionar con el grupo terminado con un isocianato del prepolímero de poliuretano terminado en un isocianato en la parte C de la figura 1 es un compuesto de hidroxilamina que se puede seleccionar entre una diversidad de materiales, como el aminofenol, tal como se muestra en la figura 1.

En general, el agente de revestimiento útil es cualquier compuesto que contiene un grupo hidroxilo, reactivo con el isocianato que incluye alcoholes alifáticos funcionalizados y alcoholes aromáticos, como el fenol, y que en unas condiciones de reacción apropiadas reacciona con los grupos isocianato del prepolímero de poliuretano que tiene un isocianato terminal.

El agente de revestimiento y el prepolímero de poliuretano terminado en un isocianato podrán reaccionar a una temperatura apropiada durante un periodo de tiempo suficiente para que se produzca la reacción entre los grupos de isocianato y los grupos amino en el agente de revestimiento. Preferiblemente, esta reacción continuará durante un periodo de tiempo de unos 20 minutos hasta aproximadamente 120 minutos, a una temperatura entre 50 y 100°C. Un catalizador, como cualquiera de los catalizadores de condensación mencionados antes, se puede utilizar para incrementar los tiempos de reacción al preparar el primer aducto.

Y naturalmente aquí se pueden utilizar combinaciones de dichos compuestos.

Puesto que todo el compuesto que contiene isocianato va reaccionando con el agente de revestimiento, se puede utilizar una cantidad apropiada de agente de revestimiento para facilitar esa reacción. La cantidad precisa dependerá naturalmente de la naturaleza, identidad y cantidad de reactante remanente que se va a utilizar para formar el primer aducto y como tal será elegida por aquellas personas con experiencia en el tema.

##### 30 Segundo aducto

Los aductos de compuestos de poliuretano revestidos de un grupo hidroxilo terminal, los compuestos que contienen epoxi y los compuestos fenólicos se pueden preparar a partir de los siguientes componentes, descritos a continuación bajo titulares separados.

De nuevo la referencia a la figura 1 puede ser útil para comprender como se puede preparar el segundo aducto que va a ser útil aquí.

El segundo aducto se puede utilizar en una cantidad de 0,5 a 10, como de 1 a 5, por ejemplo de un 2 a un 4% en peso, en base a la cantidad total de la composición.

##### Compuestos de poliuretano revestidos de un grupo hidroxilo terminal

El primer aducto es tal como se hay descrito antes, y se puede utilizar en una cantidad del 0,05 al 10%, como del 0,1 a 5%, por ejemplo de 0,25 a 1% en peso del componente utilizado para formar el segundo aducto junto con los siguientes componentes.

##### Compuesto que contiene epoxi

Los compuestos que contienen epoxi y están disponibles en el comercio, y que se utilizan para preparar los aductos se muestran a continuación.

Los compuestos que contienen epoxi y se han utilizado para formar el aducto con el poliuretano revestido de un grupo hidroxilo terminal y los compuestos fenólicos pueden incluir compuestos multifuncionales que contienen epoxi, como los éteres C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-alquilo y polifenol glicídilo; los éteres poliglicídilo de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano (o bien bisfenol F, como el RE-303-S o bien RE-404-S disponibles en el comercio a través de Nippon Kayaku, Japón), el 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano (o bisfenol A), 4,4'-dihidroxi-difenilmetilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, y tris(4-hidroxifenil)metano; los éteres de poliglicídilo de complejos de metales de transición; los productos de cloración y bromación de los difenoles antes mencionados; los éteres de poliglicídilo de las novolacas; los éteres de poliglicídilo de los difenoles obtenidos esterificando sales de un ácido hidroxicarboxílico aromático con un dihaloalcano o bien un éter de dialquilo dihalogenado; éteres de poliglicídilo de polifenoles obtenidos por condensación de fenoles y parafinas halogenadas de cadena larga que contienen al menos dos átomos halógenos; epoxi de novolaca de fenol; epoxi de novolaca de cresol; y combinaciones de los mismos.

Entre los compuestos disponibles en el comercio que contienen epoxi, adecuados para ser utilizados en la presente

invencción se encuentran los derivados de poliglicidilo de los compuestos fenólicos, como aquellos disponibles bajo los nombres comerciales EPON 825, EPON 826, EPON 828, EPON 1001, EPON 1007 y EPON 1009 o bien dispersiones acuosas bajo los nombres EPI-REZ 3510, EPI-REZ 3515, EPI-REZ 3520, EPI-REZ 3522, EPI-REZ 3540 ó EPI-REZ 3546 de Hexion; DER 331, DER 332, DER 383, DER 354, y DER 542 de Dow Chemical Co.; GY285 de Huntsman, Inc.; y BREN-S de Nippon Kayaku, Japón. Otros compuestos que contienen epoxi y son adecuados incluyen poliepóxidos preparados a partir de polioles y similares y derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído, estando estas últimas en el comercio bajo los nombres comerciales de DEN 431, DEN 438 y DEN 439 de Dow Chemical Company y una dispersión acuosa ARALDITE PZ 323 de Huntsman.

Los análogos de cresol también se encuentran en el comercio con el nombre de ECN 1273, ECN 1280, ECN 1285 y ECN 1299 o bien dispersiones acuosas ARALDITE ECN 1400 de Huntsman, Inc., SU-8 y EPI-REZ 5003 son novolacas epoxi tipo A de bisfenol de Hexion. Los modificadores funcionales de epoxi o fenoxi para mejorar la adherencia, flexibilidad y dureza, como los modificadores epoxi HELOXY 67, 71, 84 y 505. Si se utilizan, los modificadores funcionales epoxi o fenoxi se emplean en una cantidad de aproximadamente 1:1 hasta 5:1, con respecto a la resina termoendurecible.

Naturalmente, también se dispone aquí de combinaciones de diferentes compuestos epoxi.

Los compuestos que contienen epoxi se deberían utilizar para formar el segundo aducto en un porcentaje en peso con el primer aducto y el compuesto fenólico de 4:3:3 a 7:0,5:2,5, como el 6:1:3. Por consiguiente, se observa que los compuestos que contienen epoxi se utilizan en mayor cantidad que el resto.

#### Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos pueden reaccionar junto con los compuestos que contienen epoxi y el primer aducto de poliuretano con un grupo hidroxilo para formar el segundo aducto. Tal como se muestra la parte E de la figura 1, el segundo aducto (mostrado como parte F de la figura 1) puede estar formado por el primer aducto y un compuesto fenólico y un compuesto que contiene epoxi. De forma específica, en la figura 1 un éter de glicidilo de bisfenol A se utiliza como un compuesto que contiene epoxi y un bisfenol A se utiliza como un compuesto fenólico.

Mientras que efectivamente aquí se puede utilizar cualquier compuesto di- o polifenólico, se desea que el compuesto fenólico sea un compuesto de bisfenol como el A, F ó S.

Los compuestos fenólicos reaccionan con una parte de los compuestos que contienen epoxi y luego en el primer aducto para formar el segundo aducto.  
Resinas epoxi

La resina epoxi elegida para usar en la composición de la invencción se puede elegir de cualquiera de los compuestos que contienen epoxi descritos antes, en relación con la formación del aducto.

Una parte del compuesto que contiene epoxi que no reacciona con el compuesto fenólico se podrá utilizar como un portador para el segundo aducto formado.

#### Endurecedores

Los endurecedores ilustrativos cuando se utilizan incluyen copolímeros a base de ésteres de butadieno/acrilonitrilo, butadieno/ácido metacrílico, copolímeros por injerto de butadieno/acrilonitrilo/estireno ("ABS"), especialmente polvos ABS, y copolímeros por injerto de metacrilato/estireno ("MBS"),

Los endurecedores adicionales incluyen óxidos de poli(propileno); sulfuros de polietileno con una amina terminal, como el PES 5003P, disponibles en Sumitomo Chemical Company, Japón; polímeros como el PS 1700, disponibles en el comercio por Union Carbide corporation, Danbury, Connecticut; y BLENDEX 338, SILTEM STM 1500 y ULTEM 2000, que son comercializados por Electric Company. Ultem 2000 (CAS Reg. nr. 61128-46-9) es una polieterimida que tiene un peso molecular ("Mw") de unos 30,000 ± 10.000.

Otros endurecedores incluyen una resina epoxi modificada con caucho, por ejemplo, un aducto con un grupo terminal epoxi de una resina epoxi y un caucho de dieno o bien un caucho de dieno conjugado/nitrilo. Este aducto con un grupo epoxi se prepara de forma apropiada en la reacción de un poliepóxido, un compuesto que tiene una media de más de un grupo epoxi tal como aquí se ha descrito, con un caucho de dieno conjugado funcional-carboxi o bien un caucho de dieno conjugado/nitrilo. El caucho de dieno es un polímero de un monómero de dieno conjugado como el butadieno y el isopreno. Los cauchos de butadieno son los preferidos.

Los cauchos de dieno conjugado/nitrilo son copolímeros de un dieno conjugado y un monómero de nitrilo insaturado etilénicamente, preferiblemente el acrilonitrilo. Cuando se utiliza un caucho de dieno conjugado/nitrilo, al menos un caucho presente en la composición contiene menos de un 30% en peso de nitrilo insaturado polimerizado, y preferiblemente no más de un 26% en peso de nitrilo insaturado polimerizado. El caucho también contiene grupos termina-

les que reaccionarán con un epóxido para formar un enlace covalente. Preferiblemente, el caucho contiene entre 1,5, mejor 1,8 hasta aproximadamente 2,5, más preferiblemente 2,2 grupos terminales por molécula, siendo este un valor medio. Se prefieren también los cauchos con grupos carboxilo terminales. El caucho es preferiblemente un líquido a temperatura ambiente, y tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea inferior a -25°C, preferiblemente entre -30 y -90°C. EL Mw del caucho se sitúa entre 2000 y 6000, más preferiblemente entre 3000 y 5000. Los cauchos de butadieno/acrilonitrilo y butadieno funcional /carboxilo son comercializados por HYCAR, como HYCAR 2000X162, un homopolímero de carboxilo-butadieno terminal y HYCAR 1300X31, un copolímero de de carboxilo-butadieno terminal/acrilonitrilo. El HYCAR 300X21 es un copolímero de este tipo. Otros ejemplos de cauchos de nitrilo incluyen el HYCAR 1300X8, HYCAR 1300X13, HYCAR 1300X9, HYCAR 1300X18 y HYCAR 1300X31, todos comercializados por Noveon.

El caucho a base de dieno conjugado o dieno conjugado/nitrilo se forma en un aducto con un epoxi terminal por reacción con un exceso de un poliepóxido. Una amplia gama de compuestos de poliepóxido como los epóxidos cicloalifáticos, las resinas de novolaca epoxidizadas, el bisfenol A epoxidizado o las resinas de bisfenol F, el éter de poliglicidilo butanodiol, éter de poliglicidilo de glicol neopentilo o las resinas epoxi flexibles se podrán utilizar, pero debido al precio y a la disponibilidad generalmente se prefieren éteres de glicidilo sólidos o líquidos de un bisfenol como el bisfenol A o bisfenol F. Las resinas halogenadas, en particular de bromo, se pueden utilizar para impartir propiedades como el retardo de la llama. Para crear el aducto, se prefieren especialmente resinas epoxi líquidas (como las resinas epoxi bisfenol A, DER 331, comercializadas por Dow Chemical Company) ya que son muy manejables. Normalmente se mezcla el caucho y un exceso de poliepóxido con un catalizador de polimerización como puede ser una urea sustituida o un catalizador de fosfina, y se calientan a una temperatura de aproximadamente 100 a 250°C para formar el aducto. Los catalizadores preferidos incluyen dimetilurea de henilo y trimetilfosfina. Preferiblemente se utiliza suficiente compuesto de poliepóxido para que el producto resultante sea una mezcla del aducto y el poliepóxido libre.

Los endurecedores y modificadores del impacto se caracterizan por tener temperaturas de transición vítrea inferiores a 0°C, preferiblemente inferiores a 30°C. Ejemplos de dichos endurecedores y modificadores del impacto incluyen, pero no se limitan a los productos de reacción de copolímeros reactivos de butadieno (por ejemplo, cauchos de butadieno con un carboxilo terminal y nitrilo, como los comercializados bajo el nombre de HYCAR) con resinas epoxi (tal como se describe en la patente americana nr. 2003/0196753), poliuretanos, aductos de ácidos grasos diméricos con resinas epoxi, los productos de reacción de los prepolímeros terminados en isocianatos y los compuestos que tienen uno o más grupos fenólicos, alcohol de bencilo, aminofenilo o grupos de bencilamino (como los descritos en la publicación de patentes internacional nr. WO 2005/007766). Dichos endurecedores o modificadores de impacto pueden estar presentes, por ejemplo, en las composiciones endurecibles en unos niveles entre el 0,1 y el 40% en peso.

Las partículas de caucho que tienen una estructura "core-shell" ("núcleo-corteza") son otro ejemplo de endurecedores o modificadores de impacto útiles. Dichas partículas suelen tener un núcleo que consta de un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o gomosas (es decir, una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C, por ejemplo inferior a -30°C), rodeado de una corteza o revestimiento a base de material polimérico no elastomérico (es decir, un polímero termoplástico o termoestable/reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente, es decir, mayor de unos 50°C). Por ejemplo, el núcleo puede estar compuesto de un homopolímero o copolímero de dieno (por ejemplo, un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros insaturados etilénicamente como los monómeros aromáticos de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos, o similares) mientras que la corteza puede constar de un polímero o copolímero de uno o más monómeros como los (met)acrilatos (por ejemplo, metacrilato de metilo), monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo, estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo, acrilonitrilo), ácidos y anhídridos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico), (met)acrilamidas, y compuestos similares que tengan una temperatura de transición vítrea elevada. Se pueden utilizar otros polímeros para el núcleo, por ejemplo, elastómeros de polibutilacrilato o polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano, en particular los polidimetilsiloxanos reticulados). Las partículas de caucho pueden constar de más de dos capas (por ejemplo, un núcleo central de un material gomoso puede estar rodeado de un segundo núcleo de un material gomoso diferente o bien el núcleo gomoso puede estar rodeado de dos cortezas de composición diferente o bien las partículas de caucho pueden tener la estructura de núcleo blando, corteza dura, corteza blanda, corteza dura). En una configuración de la invención, las partículas de caucho empleadas constan de un núcleo y al menos dos cortezas concéntricas que tienen diferentes composiciones y/o propiedades químicas. Tanto el núcleo como la corteza o bien ambos pueden estar reticulados (por ejemplo, iónica o covalentemente). La corteza puede injertarse en el núcleo. EL polímero que comprende la corteza puede soportar uno o más tipos distintos de grupos funcionales (por ejemplo, grupos epoxi), que serán capaces de interactuar con otros componentes de los adhesivos endurecibles de la presente invención.

Normalmente, el núcleo comprende entre un 50 y un 95% en peso de partículas de caucho mientras que la corteza comprende entre un 5 y un 50% en peso de partículas de caucho.

Preferiblemente, las partículas de caucho tienen un tamaño relativamente pequeño. Por ejemplo, el tamaño medio de la partícula puede oscilar entre 0,03 y 2 micras o entre 0,05 y 1 micra. En ciertas configuraciones de la invención, las partículas de caucho tienen un diámetro medio inferior a 500 nm. En otras configuraciones, el tamaño medio de

la partícula es inferior a 200 nm. Por ejemplo, las partículas de caucho de la corteza del núcleo pueden tener un diámetro medio del orden de 25 a 200 nm.

Los métodos para preparar partículas de caucho que tienen una estructura núcleo-corteza son bien conocidos y se han descrito, por ejemplo, en las patentes americanas 4.419.496, 4.778.851, 5.981.659, 6.111.015, 6.147.142 y 6.180.693.

Las partículas de caucho que tienen una estructura núcleo-corteza se pueden preparar como un lote matriz o mezcla madre donde las partículas de caucho se encuentran dispersadas en una o más resinas epoxi como un éter de diglicidilo de bisfenol A. Por ejemplo, las partículas de caucho normalmente se preparan como dispersiones o emulsiones acuosas. Dichas dispersiones o emulsiones se pueden combinar con la resina epoxi deseada o bien con una mezcla de resinas epoxi y el agua y otras sustancias volátiles son eliminadas por destilación o por algún otro método similar. Un método para preparar dichos lotes matriz se ha descrito con detalle en la publicación internacional de patentes nr. WO 2004/108825. Por ejemplo, se puede hacer que un látex acuoso de partículas de caucho entre en contacto con un medio orgánico que tenga una solubilidad parcial en agua y luego con otro medio orgánico que tenga una solubilidad parcial inferior en agua que el primer medio orgánico, con el fin de separar el agua y conseguir una dispersión de las partículas de caucho en el segundo medio orgánico. Entonces esta dispersión se podrá mezclar con la(s) resina(s) epoxi deseadas y se eliminarán las sustancias volátiles por destilación o algún método similar para obtener el lote matriz.

Una dispersión especialmente apropiada de partículas de caucho que tiene una estructura núcleo-corteza en una matriz de resina epoxi es comercializada por Kaneka Corporation bajo el nombre MX-120. Otros lotes matriz disponibles en el comercio de partículas de caucho dispersadas en resinas epoxi incluyen GENIOPEARL M23A (una dispersión de un 30% en peso de partículas del núcleo-corteza en una resina epoxi aromática a base de éter de diglicidilo de bisfenol A; las partículas del núcleo-corteza tienen un diámetro medio de aproximadamente 100 nm y contienen un núcleo de elastómero de silicona reticulado en el cual se ha injertado un copolímero de epoxi-acrilato funcional; el núcleo de elastómero de silicona representa aproximadamente un 65% en peso de las partículas del núcleo-corteza) comercializado por Waker Chemie GmbH.

El componente adicional del endurecedor debería estar presente en una cantidad entre el 1 y el 90% en peso, es decir entre el 10 y el 70% en peso, preferiblemente entre el 15 y el 30% en peso, en base al peso total de la composición. En esta cantidad, el componente endurecedor puede mejorar el rendimiento de las composiciones de la invención bajo una carga dinámica.

Las composiciones de la invención pueden contener además agentes de endurecido o vulcanización.

Por ejemplo, el agente de endurecimiento puede ser una sustancia que se active con calor, de manera que se mantenga inerte hacia las resinas epoxi por debajo de una temperatura "umbral", que normalmente es de 80°C como mínimo, y preferiblemente de unos 100°C como mínimo, pero reacciona rápidamente para realizar el endurecimiento tan pronto se excede la temperatura umbral.

Ejemplos de agentes de endurecimiento o vulcanización incluyen en general aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas, como la bis-(4-aminofenil)-metano, resinas de anilina/formaldehído, bis-(4-aminofenil)sulfona, propano-1,3-diamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trielentetramina, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diamina, mixililendiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis-(4-aminociclohexil)-propano y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforenadiazina); poliaminoamidas, por ejemplo, las formadas a partir de poliaminas alifáticas y ácidos grasos dimerizados o trimerizados; polifenoles, como el resorcinol, la hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) y resinas de fenol/aldehído; politioles; ácidos y anhídridos policarboxílicos de las mismas, por ejemplo, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido hexafluoroantimonato de tetrahidroftálico, dianhídrido piromelítico, anhídrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, los ácidos de los anhídridos mencionados y también el ácido isoftálico y tereftálico.

El agente de endurecimiento o vulcanización puede tener una acción catalítica, ejemplos de los que pueden tener dicha acción son las aminas terciarias, por ejemplo, el 2,4,6-tris-(dimetilaminoetil)-fenol; los imidazoles o bases de Mannich; los alcoholatos de metales alcalinos, por ejemplo, el alcoholato sódico del 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano; las sales de estaño de ácidos alcanóicos, por ejemplo, el octanoato de estaño; los catalizadores de Friedel-Crafts, como el trifluoruro de boro y tricloruro de boro y los complejos y quelatos de los mismos que se obtienen haciendo reaccionar el trifluoruro de boro con 1,3-dicetonas y amidinas, preferiblemente, la diciandiamida.

Otros ejemplos incluyen los complejos de tricloruro de boro/amina y el trifluoruro de boro/amina, la diciandiamida, melamina, dialilmelamina, guanaminas como la acetoguanamina y benzoguanamina, los aminotriazoles como el 3-amino-1,2,4-triazol, las hidrazidas como la dihidrazida adípica, la dihidrazida esteárica, la dihidrazida isoftálica, semicarbazida, cianoacetamida y las poliaminas aromáticas como las diaminodifenilsulfonas. Se prefiere especialmente el uso de diciandiamidas, hidrazidas de ácido isoftálico, dihidrazidas de ácido isoftálico, dihidrazidas de ácido adípico y 4,4'-diaminodifenilsulfona.

El agente de endurecimiento si se utiliza está presente en una cantidad suficiente para curar o endurecer la composición, es decir de 3 a 150 partes por cien partes de composición endurecible, por ejemplo aproximadamente de 5 a unas 10 partes por cien partes de composición endurecible.

- 5 El p-clorofenil-N,N-dimetilurea (MONURON), 3-fenil-1,1-dimetilurea (PHENURON), 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (DIURON), N-(3-cloro-4-metilfenil)-N',N'-dimetilurea (CHLORTOLURON), las tert-acril- o alquilenos aminas como la benzildimetilamina, el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, la piperidina o derivados de la misma, los derivados del imidazol, el C<sub>1-12</sub> alquilen imidazol o N-arilimidazoles, como el 2-etil-2-metilimidazol, 6-caprolactama, un catalizador preferido es el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol integrado en la matriz del poli(p-vinilfenol) (tal como se describe ne la patente europea Nr.EP 0 197 892).

15 En general, las temperaturas de endurecimiento de las composiciones de la invención se encuentran entre 80 y 250°C, como entre 100 y 180°C, durante un periodo de tiempo de unos 30 minutos a 4 horas. Así pues, las composiciones de la invención se pueden usar a unas temperaturas relativamente moderadas para conseguir muy buena productividad. El endurecimiento se puede realizar en dos etapas, por ejemplo, interrumpiendo el proceso de endurecido, o bien, si se emplea un agente de endurecido a temperaturas altas, permitiendo que la composición endurecible actúe parcialmente a temperaturas inferiores. Los productos así obtenidos se denominan resinas de etapa B y son adecuados, por ejemplo para las aplicaciones de impregnación "prepreg" y towpreg", que se comentan a continuación.

20 Los diluyentes reactivos, por ejemplo, óxido de estireno, éter de glicidilbutilo, éter de glicidil 2,2,4-trimetilpentilo, éter de glicidil fenilo, éter de glicidil cresilo o ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos sintéticos principalmente terciarios, muy ramificados, podrán añadirse a las composiciones endurecibles si se desea, para reducir su viscosidad.

25 Otros aditivos que pueden incluir las composiciones de la invención son los plastificantes, diluyentes, microesferas, agentes de relleno y refuerzo, por ejemplo, alquitrán de hulla, alquitrán, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras de amianto, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos minerales, mica, cuarzo en polvo, óxido de aluminio hidratado, bentonita, wolastonita, caolín, sílice, polvos de aerogel o polvos metálicos como polvo de aluminio o polvo de hierro y también pigmentos y colorantes, como el negro de humo, colores de óxidos y dióxido de titanio, agentes que retardan la ignición, agentes tixotrópicos, agentes para el control del flujo, como las siliconas, ceras y estearatos, promotores de la adherencia, antioxidantes y fotoestabilizadores, cuyo tamaño de partícula y distribución puede variar de forma controlada las propiedades físicas y el rendimiento de las composiciones de la invención.

35 Cuando se utilizan, los materiales de relleno se emplean en una cantidad suficiente para lograr las propiedades reológicas deseadas. Los materiales de relleno se pueden usar en una cantidad de hasta un 50% en peso, entre un 5 y un 32% en peso, por ejemplo, aproximadamente entre un 10 y un 25% en peso.

40 Los materiales de relleno pueden ser orgánicos como las sílices. Por ejemplo, el relleno de sílice puede ser una nanopartícula de sílice. La nanopartículas de sílice se podrá dispersar previamente en resinas epoxi y se podrán seleccionar a partir de las sustancias comercializadas bajo el nombre de NANOPOX, como NANOPOX XP 0314, XP 0516, XP 0525 y XP F360 de Hanse Chemie, Alemania. Estos productos NANOPOX son dispersiones de nanopartículas de sílice en resinas epoxi, a un nivel de hasta el 50% en peso. Se cree que estos productos NANOPOX tienen un tamaño de partícula de unos 5 nm a unos 80 nm. El fabricante indica que el NANOPOX XP 0314 contiene un 40% en peso de partículas de sílice que tienen un tamaño de partícula inferior a 50 nm de diámetro en una resina de epoxi cicloalifática.

50 Tal como se ha mencionado, la invención hace referencia a los "prepregs" productos preimpregnados formados a partir de una capa de fibras que se dejan en infusión en la composición endurecible de la invención.

A este respecto, la invención se refiere a los procesos para fabricar un producto preimpregnado. Dicho proceso incluye las etapas de (a) disponer de una capa de fibras; (b) disponer de la composición de la invención endurecible mediante calor; y (c) unir la composición endurecible mediante calor y la capa de fibras para formar un conjunto de producto preimpregnado, y luego exponer el producto preimpregnado resultante a una temperatura elevada y a unas condiciones de presión suficientes para infundir la capa de fibras con la composición endurecible para formar un producto preimpregnado.

60 Otro proceso para crear un producto preimpregnado incluye las etapas de (a) aporte de una capa de fibras; (b) aporte de la composición de la invención endurecible mediante calor en forma líquida; y (c) paso de la capa de fibras a través de la composición líquida endurecible mediante calor para infundir la capa de fibras con la composición endurecible por calor; y d) eliminación del exceso de composición endurecible por calor del producto preimpregnado creado.

65 La capa de fibra se puede crear a partir de fibras no direccionales, fibras hiladas, fibras cortadas, fibras no hiladas o bien fibras largas, discontinuas.

Las fibras elegidas pueden tener su fuente en el carbono, vidrio, aramida, boro, polialquileño, cuarzo, polibencimidazol, polieteretercetona, sulfuro de polifenileno, benzobisoxazol de poliparafenileno, carburo de silicona, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

5 El carbono se elige del poliacrilonitrilo, depositable y acrílico, y el vidrio se elige del vidrio S, vidrio S2, vidrio E, vidrio R, vidrio A, vidrio AR, vidrio C, vidrio D, vidrio ECR, filamentos de vidrio, vidrio discontinuo, vidrio T y vidrio de óxido de zirconio.

10 La invención hace referencia además a un "towpreg" formado a partir de un haz de fibras que se deja en infusión con la composición endurecible en caliente de la invención.

15 A este respecto, la invención se refiere también a los procesos para fabricar un "towpreg". En un proceso, las etapas incluyen (a) aporte de un haz de fibras; (b) aporte de la composición de la invención endurecible mediante calor; y (c) unión de la composición endurecible mediante calor y el haz de fibras para formar un conjunto "towpreg", y exposición del "towpreg" resultante a una temperatura elevada y a unas condiciones de presión suficientes para impregnar el haz de fibras con la composición endurecible para formar un "towpreg".

20 En otro proceso, las etapas son (a) aporte de un haz de fibras; (b) aporte de la composición de la invención endurecible mediante calor en forma líquida; c) paso del haz de fibras a través de la composición líquida endurecible mediante calor para impregnar el haz de fibras con la composición endurecible por calor; y d) eliminar el exceso de composición endurecible por calor del conjunto "towpreg", moldeando así el "towpreg".

25 Las composiciones de la invención (y los productos preimpregnados prepregs y towpregs preparados a partir de las mismas) son especialmente útiles en la fabricación y el montaje de las piezas de material compuesto para fines aeroespaciales e industriales, la unión de compuestos y piezas metálicas y el relleno del núcleo para estructuras en sándwich y el tratamiento superficial de los materiales compuestos.

30 La composición de la invención puede presentarse en forma adhesiva, en cuyo caso puede incluir uno o más promotores de la adherencia, un retardador de llama, un material de relleno (como el relleno inorgánico mencionado antes, o uno diferente), un aditivo termoplástico, un diluyente reactivo o no reactivo y un tixotropo. Además, las composiciones de la invención en forma adhesiva se pueden colocar en forma de película, en cuyo caso se puede incluir un soporte construido a partir de nylon, vidrio, carbono, poliéster, polialquileño, cuarzo, polibenzimidazol, polieteretercetona, sulfuro de polifenileno, benzobisoxazol de p-fenileno, carburo de silicona, fenol formaldehído, ftalato y naftoalato.

35 Las composiciones de la invención se pueden aplicar siguiendo diversas técnicas bien conocidas y usando métodos de aplicación mecánica como la pistola de calafatear, o bien otro medio de aplicación manual, usando unas bombas que emplean técnicas de giro o arremolinado, sistemas de control, montajes de pistolas dosificadoras, dispositivos o pistolas de aplicación a distancia, o utilizando un proceso de flujo, donde se pulveriza una perla a distancia, de la boquilla al sustrato, de unos 3 a 10 mm, usando presiones de 50 a aproximadamente 300 bar, velocidades de 200 a unos 500 mm/s, temperaturas de aplicación entre 20°C y 65°C y un diámetro de boquilla entre 0,5 y 1,5 mm.

## Ejemplos

45 Ejemplo 1

Síntesis de aductos

Primer aducto

50 El primer aducto se formaba del modo siguiente:

- Poner en marcha el reactor con una fuente de gas nitrógeno seco positiva, capacidad para calentar y enfriar, capacitar para agitar y capacidad para controlar la temperatura.
- Añadir 50,00 partes de resina epoxi DER 332 al reactor.
- 55 - Añadir 42,00 partes de polieterglicol TERATHANE 2000 al reactor
- Calentar el contenido del reactor a una temperatura de 225°F (107°C) a una presión reducida superior a 28 pulgadas de H al vacío (0,948 bar), agitando durante un periodo de tiempo de 60 minutos
- Cerrar la fuente de vacío al reactor e introducir nitrógeno seco en el espacio de cabeza del reactor
- Enfriar el contenido del reactor hasta una temperatura de 170°F(77°C)
- 60 - Mientras se mezcla añadir cuidadosamente 0,0005 partes de catalizador de dilaurato de dibutilestano 95%
- Añadir 6,57 partes de MONDUR M (diisocianato de 4,4'-metileno)
- Ajustar los valores de ajuste de temperatura y mezclado para mantener una temperatura de 180°F (82°C) y un flujo de nitrógeno seco positivo.
- 65 - Controlar el aumento del peso molecular del primer aducto que se está formando usando GPC
- Cuando el peso molecular alcanza 62,000, añadir 0,57 partes de p-aminofenol y continuar mezclando a una temperatura de 180°F (82°C) con flujo de nitrógeno seco positivo.

- Controlar el contenido de isocianato de la mezcla del reactor usando IR hasta que todo el isocianato haya reaccionado
- Transferir la mezcla del primer aducto prepolímero de poliuretano con un grupo hidroxilo terminal en la resina epoxi a los recipientes de almacenamiento.

5

Segundo aducto

El segundo aducto se formaba del modo siguiente:

- Poner en marcha el reactor con una fuente de gas nitrógeno seco positiva, capacidad para calentar y enfriar, capacitar para agitar y capacidad para controlar la temperatura.
- Añadir 29,61 partes de mezcla de EPON 826/BLENDEX 338 (22,78 partes de EPON 826 y 6,83 partes de BLENDEX 338), 1,82 partes de EPON 828 y 8,89 partes del primer aducto al reactor y mezclar a una temperatura de 180°F (82°C).
- Añadir 15,22 partes de bisfenol A, calentar el contenido del reactor a una temperatura de 230°F (110°C), mezclar hasta tener una mezcla homogénea y luego enfriar a una temperatura de 170°F (77°C)
- Añadir 0,015 partes de yoduro de etilo de trifetilfosfina y calentar el contenido del reactor a una temperatura de 275°F (135°C) agitando continuamente hasta que la viscosidad a una temperatura de 250°F (121°C) muestre un valor superior a 4,000 poise (400 Pa.s)
- Añadir 27,78 partes de EPON 826/BLENDEX 338 (21,37 partes de EPON 826 y 6,41 partes de BLENDEX 338) y mezclar a una presión reducida no superior a 25 pulgadas de vacío de Hg.
- Añadir 10 partes de EPON 828 y 6,67 partes del primer aducto y mezclar a una presión reducida no superior a 25 pulgadas de vacío de Hg (0,847 bar)
- Transferir la mezcla del primer y segundo aductos en la resina epoxi a los recipientes de almacenamiento.

25 Ejemplo 2

Fórmula de la composición

30 Las composiciones se formulaban a partir de los componentes mencionados en las cantidades indicadas en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Componente	Nº. de muestra/Amt. (% en peso)	
	1	2
Benzoxazina XV	100	80
Bisfenol A resina epoxi	---	7,8
Primer aducto	---	0,66
Segundo aducto	---	8,78
BLENDEX	---	2,64

Tabla 2

Componente	Nr. de muestra/Amt. (% en peso)	
	3	4
Benzoxazina XV	75	60
Resina epoxi cicloalifática – CY 179	25	20
Resina epoxi bisfenol A	---	4,68
Primer aducto	---	0,4
Segundo aducto	---	5,27
BLENDEX	---	1,58
RADEL 105 SFP	---	8

35

Los constituyentes se añadían del modo siguiente:

La benzoxazina se calentaba a una temperatura entre 180 y 200°F (82-93°C) para volverse fluida sin iniciar el proceso de endurecido.

40

El primer y el segundo aducto se mezclaban con la benzoxazina.

La resina epoxi se mezclaba con la combinación del primer, segundo aducto y benzoxazina a una temperatura de 180°F hasta que se formaba una mezcla homogénea.

45

Si existía endurecedor, éste se mezclaba en la mezcla a una temperatura entre 160 y 180°F (71-82°C).

La composición así formada se mezclaba al vacío, a una temperatura entre 160 y 180°F (71-82°C) durante unos 15-30 minutos. La composición así formada se guardaba en un recipiente cerrado a temperatura ambiente.

Las muestras que se indican pueden ser curadas en un molde de cara abierta colocado en un autoclave usando el perfil de endurecido siguiente.

5 Las muestras se exponían a una presión de 90 psi (6205 bar) en el autoclave y la temperatura dentro aumentaba a una velocidad de 5°F/min (0,8°C/min) hasta una temperatura de 350°F, durante aproximadamente 3 horas. Las muestras curadas se enfriaban luego a una temperatura de unos 90°F en el molde a una velocidad de 5°F/min (2,8°C/min) durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 hora antes de su uso o evaluación.

10 Las muestras endurecidas se evaluaban usando las pruebas siguientes.  
El análisis térmico mecánico dinámico (“DMTA”) se realizaba en muestras curadas usando una viga en voladizo doble.

15 Las muestras endurecidas se equilibraban isotérmicamente a una temperatura de 40°C en un horno y la temperatura se incrementaba a un ritmo de 5°C/min hasta una temperatura de 250°C. Los valores de Tg se obtenían a partir de esta evaluación DMTA desde un punto de partida G', el módulo de cizallamiento del almacenamiento.

Las muestras endurecidas se sometían también a agua hirviendo durante 3 días y el incremento de peso se anotaba. Usando una evaluación DMTA se obtenían los valores de Tg de estas muestras.

20 La densidad de las muestras endurecidas y no endurecidas se medía conforme a ASTM D 792.

La resistencia a la flexión y el módulo se determinaban de acuerdo con ASTM D 790 usando muestras endurecidas con las dimensiones siguientes: 0,125x0,5x4 pulgadas, intervalo 2 pulgadas, velocidad de muestreo: 0,05 pulgadas/min (0,13 cm/min)

25 El K<sub>IC</sub> y G<sub>IC</sub> se determinaba de acuerdo con ASTM D5045-96, usando la prueba de flexión en probeta entallada (“SENB”) en las muestras endurecidas.

Los resultados de estas evaluaciones se recogen en las tablas 1a y 2a.

30

Tabla 1a

Propiedades	Nº de muestra	
	1	2
DMTA ---Tg (E'), °C seco	180	194
DMTA --- Tg (E'), °C húmedo	163	165
absorción de humedad, %	1.12	1.32
Elongación, %	1.00	2.07
Resistencia a la tensión (ksi)	6.05(41.7 MPa)	9.95 (68.6 MPa)
Módulo de tensión (msi)	0,61 (4206 MPa)	0,57 (3930 MPa)

Tabla 2a

Propiedades	Nº de muestra	
	1	2
Densidad curada (g/cc)	1,22	1,21
Tg, °C	201	206
Tg caliente/húmedo, °C	167	172
absorción de humedad, %	2,2	2,4
Resistencia a la flexión (ksi)	18(124.1 MPa)	21 (144.8 MPa)
Módulo de flexión (msi)	0,68 (4688 MPa)	0,57 (3930 MPa)
Resistencia a la tensión (ksi)	7(48,3 MPa)	9 (62,1 MPa)
Módulo de tensión (msi)	0,68 (4688 MPa)	0,52 (3585 MPa)
Deformación por tracción, %	1,0	2,1
G <sub>IC</sub> , in-lb/in <sup>2</sup>	1,9 (332,7 J/m <sup>2</sup> )	2,1 (367,8 J/m <sup>2</sup> )

35 La adición de los aductos aquí descritos aumenta el endurecimiento, medido por la elongación de la resina pura, el endurecimiento de la fractura G<sub>IC</sub> de la resina pura y la compresión después del impacto (“CAI”). La combinación resultante del endurecimiento, el Tg y el módulo es mejor que los epoxis estructurales de vanguardia. Esta característica se cree que mejora el rendimiento del producto preimpregnado, las resinas para los procesos avanzados, las aplicaciones aglutinante/adherente y las aplicaciones adhesivas.

40

Por ejemplo, las muestras números 3 y 4 se utilizaban como resinas matriz con fibra de carbono del módulo intermedio para formar los compuestos de producto preimpregnado, tal como se muestra en la tabla 3.

45

Tabla 3

Propiedades	Nº de muestra	
	3	4
Tg, inicio °C	190	198
OHC (ksi)	---	40-43 (275.8-296.5 MPa)
CAI (ksi)	31-33 (213.7-227.5 MPa)	36-43 (248.2-296.5 MPa)

Aquí, el refuerzo de nanosilica se muestra usando NANOPOX XP F630 de Hanse Chemie. La tabla 4 siguiente muestra los números de muestra 5 y 6, con y sin el refuerzo de nanosilica, respectivamente.

5

Tabla 4

Componente	Nr. de muestra/Amt. (% en peso)	
	5	6
Benzoxazina XV	--	8
Benzoxazina XIX (R=CH <sub>3</sub> y R <sup>4</sup> =H)	60	43
Resina epoxi cicloalifática – CY 179	20	5
Resina epoxi bisfenol A	4,68	4,68
Primer aducto	0,4	0,4
Segundo aducto	5,27	5,27
BLENDX	1,58	1,58
RADEL 105 SFP	8	16
NANOPOX XP F630 Nanosilica	---	16

La tabla 4a a continuación muestra el rendimiento de las propiedades físicas de la muestra números 5 y 6.

10

Tabla 4a

Propiedades	Nº de muestra	
	1	2
Densidad curada (g/cc)	1,21	----
Tg, °C	206	200
Tg caliente/húmedo, °C	172	166
absorción de humedad, %	2,4	2,6
Resistencia a la flexión (ksi)	21(144.8 MPa)	19 (131.0 MPa)
Módulo de flexión (msi)	0,57 (3930 MPa)	0,56 (3861 MPa)
Resistencia a la tensión (ksi)	9(62,1 MPa)	8 (55,2 MPa)
Módulo de tensión (msi)	0,52 (3585 MPa)	0,58 (3999 MPa)
Deformación por tracción, %	2,1	1,4
G <sub>IC</sub> , in-lb/in <sup>2</sup>	2,1 (367,8 J/m <sup>2</sup> )	2,0 (350,3 J/m <sup>2</sup> )

La adición del refuerzo de nanosilica junto con los aductos aquí descritos aumenta el endurecimiento, medido por la elongación de la resina pura, el endurecimiento de la fractura G<sub>IC</sub> de la resina pura y la compresión después del impacto ("CAI"). La combinación resultante del endurecimiento, el Tg y el módulo es mejor que los epoxis estructurales de vanguardia. Esta característica se cree que mejora el rendimiento del producto preimpregnado, las resinas para los procesos avanzados, las aplicaciones aglutinante/adherente y las aplicaciones adhesivas.

15

Por ejemplo, las muestras números 5 y 6 se utilizaban como resinas matriz con fibra de carbono del módulo intermedio para formar los compuestos de producto preimpregnado, tal como se muestra en la tabla 5.

20

Tabla 5

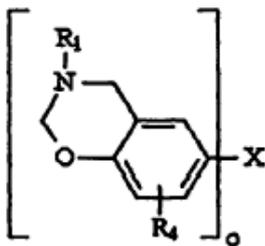
Propiedades	Nº de muestra	
	5	6
Tg, inicio °C seco	198	191
Tg, inicio, °C húmedo	164	161
OHC (ksi)	40-43(275.8-296,5 MPa)	42 (89,6 MPa)
CAI (ksi)	36-43 (248,2-296,5 MPa)	36 (248,2 MPa)
Resistencia IPS, ksi	---	10 (68,9 MPa)
Módulo IPS, GPa	---	5,0 (5000 MPa)
Resistencia a la tracción 0°C, ksi	---	282 (19443 MPa)
Módulo de tracción 0°C, GPa	---	139(139000 MPa)
Resistencia a la tracción 90°, ksi	---	5,4 (37,2 MPa)
Resistencia a la compresión 0°C, ksi	---	208(1434,1 MPa)
Resistencia ILSS 0°C, ksi (Temp ambiente)	---	13 (89,6 MPa)
Resistencia ILSS 0°C, ksi (120°C)	---	10 (68,9 MPa)

## REIVINDICACIONES

1. Una composición endurecible que comprende:

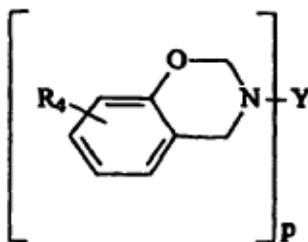
- 5 A) un componente de benzoxazina  
 B) una combinación de aductos, uno de las cuales se prepara a partir de compuestos que contienen grupos hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y un primer compuesto fenólico y el segundo de los cuales se prepara a partir del primer aducto, un compuesto que contiene epoxi y un segundo compuesto fenólico,  
 10 C) un componente de resina epoxi, y  
 D) uno o más endurecedores, si es necesario.

2. Una composición conforme a la reivindicación 1, donde el componente de benzoxazina comprende uno o más



- 15 donde o es 1-4, X se elige del grupo formado por un enlace directo (cuando o es 2), un grupo alquilo (cuando o es 1), alquilenilo (cuando o es 2-4), carbonilo (cuando o es 2), tiol (cuando o es 1), tioeter (cuando o es 2), sulfóxido (cuando o es 2), y sulfona (cuando o es 2), R<sub>1</sub> se elige entre el hidrógeno, el grupo alquilo, alquilenilo y arilo, y R<sub>4</sub> se elige entre un hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo y un grupo alquilenilo o bien

20



- 25 donde p es 2, Y se elige del grupo compuesto por bifenilo (cuando p es 2), difenilmetano (cuando p es 2), difenilisopropano (cuando p es 2), sulfuro de difenilo (cuando p es 2), sulfóxido de difenilo (cuando p es 2), difenilsulfona (cuando p es 2), y difenilcetona (cuando p es 2), y R<sub>4</sub> se elige del grupo compuesto por el hidrógeno, halógeno, alquilo y alquilenilo.

3. Una composición conforme a la reivindicación 1, donde el primer aducto se prepara a partir de compuestos que contienen hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y compuestos fenólicos.

30

4. Una composición conforme a la reivindicación 1, donde el segundo aducto se prepara a partir del primer aducto y de compuestos que contienen epoxi y compuestos fenólicos.

35 5. Una composición conforme a la reivindicación 1, donde el endurecedor está presente y es un miembro elegido del grupo compuesto por 1,3-butadieno-acrilonitrilo, ésteres de 1,3-butadieno/ácido (met)acrílico, ésteres de 1,3-butadieno/ácido metacrílico, un copolímero por injerto de 1,3-butadieno/metacrilato de metilo/estireno, un copolímero de 1,3-butadieno/acrilonitrilo, polímeros del tipo núcleo-envoltura, sulfona de poliéter, imidas de poliamida, polisulfonas, poliétercetona y combinaciones de los mismos.

40 6. Un producto preimpregnado "prepreg" que comprende una capa de fibras que se dejan en infusión con la composición de la reivindicación 1.

7. Un producto preimpregnado "towpreg" que comprende:

45

- A) un haz de fibras que se deja en infusión con la composición conforme a la reivindicación 1.

8. Productos de reacción endurecidos del "towpreg" conforme a la reivindicación 7 o del producto impregnado "prepreg" conforme a la reivindicación 6

9. Un proceso para fabricar un producto impregnado prepreg o towpreg, con las etapas siguientes:
- A) Disponer de una capa (para prepregs) o de un haz (para towpregs) de fibras,
  - B) Disponer de la composición conforme a la reivindicación 1; y
  - C) unir la composición endurecible por calor y la capa o el haz de fibras para formar un producto impregnado tipo prepreg o towpreg, y exponer el producto impregnado prepreg o towpreg a temperatura elevada y a unas condiciones de presión suficientes para dejar en infusión (para prepregs) o impregnar (para towpregs) la capa o el haz de fibras con la composición endurecible por calor para formar un prepreg o towpreg.
10. Towpreg o Prepreg, fabricados mediante el método conforme a la reivindicación 9.
11. Composición adhesiva que comprende la composición conforme a la reivindicación 1.
12. Producto de reacción endurecido de la composición adhesiva conforme a la reivindicación 11.
13. Película adhesiva que engloba la composición conforme a la reivindicación 11.
14. Película adhesiva conforme a la reivindicación 13, que comprende además un soporte, que se elige del grupo compuesto por Nylon, vidrio, carbono, poliéster, polialquileno, cuarzo, polibenzimidazol, poliéteretercetona, sulfuro de polifenileno, benzobisoxazol de p-fenileno, carburo de silicona, fenol formaldehído, ftalato y naftoftalato.
15. Producto de reacción endurecido de la película adhesiva conforme a la reivindicación 14.

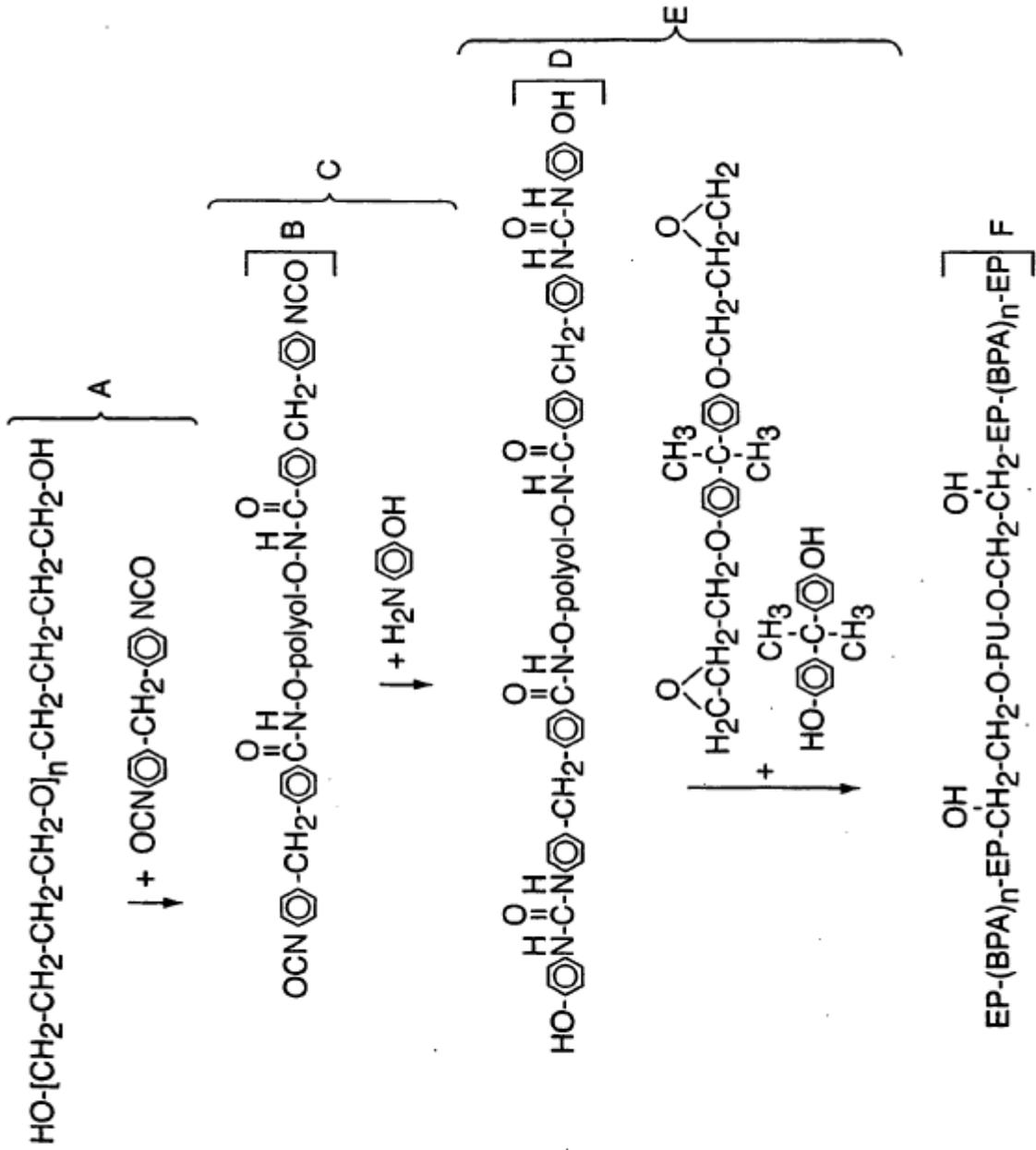


FIG. 1