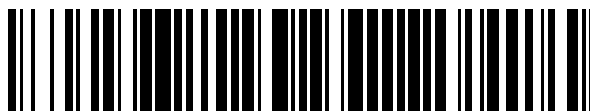


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 517**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/357** (2006.01)  
**C08L 75/08** (2006.01)  
**C08J 5/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09783140 .8**  
96 Fecha de presentación: **18.09.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2331624**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2011**

54 Título: **Composiciones a base de benzoxacina, que contienen promotores de tenacidad a base de isocianato**

30 Prioridad:  
**19.09.2008 US 98451 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.04.2012**

73 Titular/es:  
**Henkel AG & Co. KGaA**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:  
**SCHÖNFELD, Rainer;**  
**TADEN, Andreas;**  
**KUX, Michael;**  
**KÜSTER, Harald;**  
**LEHMANN, Stanley Leroy**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 379 517 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 a base de benzoxazina, que contienen promotores de tenacidad a base de isocianato

**5 ANTECEDENTES Y TRASFONDO DE LA INVENCION**Sector de la invención

10 La presente invención, se refiere a composiciones curables, las cuales comprenden (a) por lo menos un componente de benzoxazina, seleccionado de entre el grupo consistente en las N-alkil-benzoxacinas y las N-alkenil-benzoxacinas, y (b) un prepolímero producido a partir de un diisocianato. Las composiciones, son particularmente apropiadas en la producción de adhesivos y sellantes, productos preimpregnados compuestos de tejidos no tejidos termoplásticos del tipo "prepregs", y productos de estopas de matrices compuestas de filamentos termoplásticos preimpregnados del tipo "towpregs".

15 Descripción detallada y tecnología relacionada

20 Las mezclas de resinas epoxi y poliuretanos provistos de grupos terminales bloqueados fenol, son ya conocidos. Los poliuretanos, son susceptibles de poderse obtener, de una forma usual, procediendo a hacer reaccionar isocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilo; los productos de poliuretano resultantes, no deberían ya contener grupos hidroxilo, fenólicos, libres. Tales tipos de productos de poliuretano, pueden combinarse con resinas epoxi, y agentes de curado de aminas, para proporcionar agentes de recubrimiento, curables, los cuales, según se ha reportado, se distinguen por una elasticidad mejorada. Véanse, por ejemplo, los documentos de patente estadounidense US nº 4.423.201 y US nº 3.442.974.

25 Las resinas epoxi, pueden también mezclarse con copolímeros a base de butadieno y acrilonitrilo, para mejorar la resistencia al impacto y / la flexibilidad del producto curado. De una forma usual, no obstante, tales tipos de copolímeros, comprometen la resistencia al cillazamiento por tracción y la temperatura de transición vítrea de los productos curados resultantes.

30 El documento de patente estadounidense US nº 5.278.257 (Muelhaupt), se refiere y reivindica una composición que contiene un copolímero a base de por lo menos un 1,3-dieno y por lo menos un comonómero polar, etilénicamente insaturado, un poliuretano terminado con fenol, poliurea o poliurea-uretano de cierta fórmula, después de la eliminación de los grupos terminales isocianato, amino o hidroxilo, el cual es soluble o dispersable en resinas epoxi, siendo necesario para por lo menos uno de estos grupos, el que éste sea una amina terciaria y, en donde, el factor o valor de relación, en peso, del comonómero con respecto al poliuretano, o poliurea, o poliurea-poliuretano, es de 5:1 a 1:5, y una resina epoxi que tenga por lo menos dos grupos 1,2-epóxido por molécula.

35 El documento de solicitud de patente estadounidense nº 2005/0070634, describe una composición que contiene a), por lo menos una o más resinas epoxi; b) una o más resinas epoxi modificadas con caucho; c) una o más composiciones promotoras de tenacidad (endurecedores), que comprenden el producto de reacción de uno o más prepolímeros provistos de grupos terminales isocianato, y uno o más compuestos provistos de terminales bloqueados, que tienen una o más porciones bisfenólicas, fenólicas, de alcohol bencílico, de aminofenilo ó de bencilamino, en donde, el producto de reacción, se termina con el compuesto bloqueante; d) uno o más agentes de curado y uno o más catalizadores para resinas epoxi, que inician el curdo a una temperatura de aproximadamente 100°C o superior; y e) opcionalmente, cargas, promotores de adherencia, agentes humectantes y aditivos reológicos, de utilidad en composiciones adhesivas de epoxi. La composición adhesiva resultante, según se informa, tiene un viscosidad, a una temperatura de aproximadamente 45°C, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 20 Pa·s. hasta aproximadamente 400 Pa·s.

40 Las mezclas de resinas epoxi y benzoxazinas, son también conocidas. Véanse, a título de ejemplo, los documentos de patentes estadounidenses U.S. nº 4.607.091 (Schreiber), U.S. nº 5.021.484 (Schreiber), y U.S. nº 5.200.452 (Schreiber). Estas mezclas, parecen ser potencialmente de utilidad, desde el punto de vista comercial, puesto que, las resinas epoxi, pueden reducir la viscosidad de las benzoxazinas, capacitando así, de este modo, el uso de mayores cantidades de cargas, al mismo tiempo que se mantiene una viscosidad procesable. No obstante, las resinas epoxi, a menudo, incrementan la temperatura a la cual se polimerizan las benzoxacinas.

45 Las mezclas ternarias, consistentes en mezclas de resinas epoxi, benzoxazina y resinas fenólicas, también se conocen bien. Véase, a título de ejemplo, el documento de patente estadounidense U.S. nº 6.207,786 (Ishida).

50 Las mezclas de benzoxazinas y materiales curables, distintos de los compuestos epoxi y los compuestos fenólicos, también se conocen. Con esta finalidad, el documento de patente estadounidense U.S. nº 6.620.905 (Musa), se refiere a, y reivindica, un composición curable, la cual comprende ciertos compuestos de benzoxazina, sin funcionalidad reactiva, distintos de la benzoxazina (aparte del alilo y el propargilo, los cuales se dan a conocer, pero no se reivindican), y un compuesto curable de resina, seleccionado de entre éteres de vinilo, silanos de vinilo,

compuestos y resinas que contienen una funcionalidad vinilo o alilo, tiolenos, compuesto o resinas que contienen cinamilo o funcionalidad estirénica, fumaratos, maleatos, acrilatos, maleimidas, ésteres de cianato, y resinas híbridas, que contienen ambos, vinilsilano y cinamilo, funcionalidad cinamilo, estirénica, de acrilato o de maleimida.

5 Adicionalmente, además, la patente el documento de patente estadounidense U.S. nº 6.743.852 (Dershem), da a conocer combinaciones de benzoxazinas líquidas y una composición de resina termoestable, para adherir materiales con coeficientes disimilares, de expansión térmica, las cuales comprenden a) un compuesto de benzoxazina en forma líquida, b) compuestos termoestables que incluyen epoxi, éster de cianato, maleimida, acrilato, metacrilato, éter de vinilo, éter de vinilo, compuesto estirénico, éster vinílico, éter de propargilo, dialilamida, acetileno aromático, benzocilclobuteno, tiolenos, maleato, oxaxolina, y itaconato, c) opcionalmente, uno o más antioxidantes, agentes de control de la exudación, cargas, diluyentes, agentes de acoplamiento, promotores de adherencia, flexibilizantes, colorantes y pigmentos, y d) un iniciador de curado.

15 Rimdusit et al., enseñan en "Toughening of Polybenzoxazine by Alloying with Polyurethane Prepolymer and flexible Epoxy: A comparative study", - Endurecimiento de polibenzoxazina mediante mezclado con prepolímero de poliuretano y epoxi flexible : Un estudio comparativo -, Polym. Eng. Sci. (2005) 288-296, el uso de prepolímeros de poliuretano a base de isoforondioscianato, mezclados con polibenzoxazina y epoxi flexible.

20 Composiciones curadas que tienen una tenacidad y compresión después del impacto, mejoradas, se dan a conocer en el documento de solicitud de patente internacional nº WO 2007 / 064 801 A1 (L1). Las composiciones curables así, descritas, comprenden (a) una gran variedad de benzoxazinas, en combinación con (b) una combinación de aductos, uno de los cuales se prepara a partir de compuestos que contienen hidroxilo, compuestos que contienen isocianato, y compuestos fenólicos, y el segundo de los cuales, se prepara a partir del primer aducto, y compuestos que contienen epoxi, (c) resinas epoxi y (d) opcionalmente, promotores de tenacidad (endurecedores).

25 No obstante, y teniendo en cuenta el estado actual de la técnica especializada, sería deseable el proporcionar composiciones curables alternativas, las cuales propongan soluciones de promoción de la tenacidad (soluciones de endurecimiento), la cuales proporcionen soluciones para las deficiencias, en algunas composiciones curables.

### 30 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención, proporciona composiciones que incluyen por lo menos un componente de benzoxazina seleccionado de entre compuestos de N-alquilbenzoxazina y N-alquencilbenzoxazina, en combinación con copolímeros con terminales bloqueados, los cuales pueden prepararse a partir de diisocianatos. Tales tipos de composiciones curables en concordancia con la invención, muestran un módulo de flexión y una tenacidad que son suficientes, incluso sin la adición de resina epoxi. No obstante, las composiciones curables de la presente invención, pueden también suplementarse con resinas epoxi, sin perder sus propiedades ventajosas, en el caso en el que se desee el uso de resinas epoxi, para aplicaciones específicas.

40 La presente invención, proporciona así, de este modo, composiciones curables, las cuales comprenden: (A) por lo menos un componente de benzoxazina, seleccionado de entre el grupo consistente en compuestos de N-alquilbenzoxazina y N-alquencilbenzoxazina, y (B) un prepolímero de la siguiente estructura general:



en donde, P, es un residuo z-valente, de un oligómero o prepolímero; X e Y, se seleccionan, de una forma independiente, de entre el grupo consistente en NR', O y S, en donde, R', es hidrógeno o un residuo seleccionado de entre el grupo consistente en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos y heteroaromáticos; D es un residuo divalente de un diisocianato, a partir del cual, los dos grupos isocianato, se han retirado, para formar dos sitios de enlace (valencias); E, es un residuo de bloqueo de terminales, seleccionado de entre el grupo consistente en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos, y heteroaromáticos; z es un número entero que va de 1 a 12; y el citado prepolímero, tiene un peso molecular medio, numérico, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 1000 a 54000 g/mol.

55 Las composiciones curables de la presente invención, pueden prepararse procediendo a mezclar por lo menos un componente de benzoxazina seleccionado de entre los compuestos de N-alquil y N-alquencilbenzoxazina, con el prepolímero.

60 El prepolímero, puede formarse mediante la reacción de un polímero P-(XH)<sub>z</sub>, en donde, los grupos z XH son, de una forma independiente, NHR', OH ó SH, se hacen reaccionar con un diisocianato D-(NCO)<sub>2</sub>, y un reactivo de bloqueo de terminales E-YH. La reacción, de una forma preferible, se lleva a cabo de tal forma que, cada uno de los grupos z XH, se hace reaccionar con una molécula del diisocianato, para obtener un intermediario provisto de grupos terminales isocianato, que tiene la siguiente estructura:



en donde, los residuos, son tal y como se han descrito anteriormente, arriba. Este intermediario, finalmente, se hace reaccionar con una cantidad de bloqueante de terminales E-YH, para hacer reaccionar, esencialmente, la totalidad de grupos terminales isocianato y para obtener el compuesto objetivizado como diana, al que se ha hecho referencia anteriormente, arriba.

Los polímeros apropiados P-(XH)<sub>z</sub>, diisocianatos E-(NCO)<sub>2</sub>, y los bloqueantes de terminales E-YH, se describirán, en mayor detalle, más abajo, a continuación, así como las N-alquil y N-alqueniilbenzoxazinas apropiadas.

Las composiciones de la presente invención, son particularmente apropiadas como adhesivos, sellante, y matrices, para la preparación de un material reforzado, tales como los materiales compuestos del tipo "composite", de la clase consistente en los "prepregs" y los "towpregs".

La invención, proporciona, también, un producto curado de la composición de la presente invención, de una forma particular, productos curados que contienen manojos (haces), capas o fibras, y un procedimiento para la preparación del tal tipo de material.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

#### Componente de benzoxazina

El componente de benzoxazina de la presente invención, se selecciona de entre el grupo consistente en los compuestos de N-alquil- y N-alqueniilbenzoxazina.

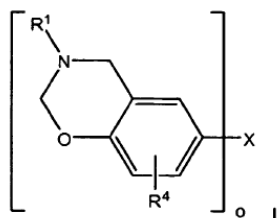
El término "compuesto de N-alquilbenzoxazina", tal y como se utiliza aquí, en este documento, se refiere a cualquier compuesto de benzoxazina, que porta un residuo alquilo directamente enlazado a átomo de nitrógeno de la benzoxazina.

El término "compuesto de N-alqueniilbenzoxazina", tal y como se utiliza aquí, en este documento, se refiere a cualquier compuesto de benzoxazina, que porta un residuo alqueniilo directamente enlazado a átomo de nitrógeno de la benzoxazina.

En concordancia con la definición proporcionada anteriormente, arriba, los compuestos de N-alquil- ó N-alqueniilbenzoxazina, pueden ser cualquier monómero, oligómero ó polímero, curable, que comprenda por lo menos una porción de benzoxazina. De una forma preferible, los compuestos que contienen hasta cuatro porciones de benzoxazina, se emplean en forma de compuestos individuales o mezclas de dos o más diferentes benzoxazinas.

En la parte que sigue de este documento, se presenta un amplio espectro de diferentes compuestos de N-alquil- ó N-alqueniil benzoxazina, que contienen de una a cuatro porciones de benzoxazina.

Un grupo de compuestos de N-alquil- ó N-alqueniilbenzoxazina de la presente invención, pueden abarcar a la siguiente estructura:

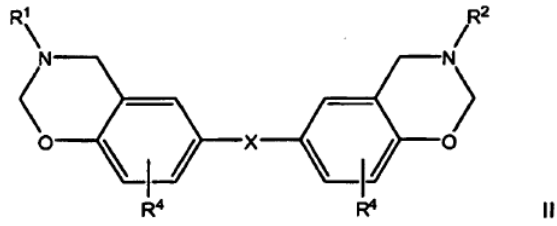


en donde, o, es 1-4, X, se selecciona de entre el grupo consistente de un enlace directo (en donde, o, es 2), alquilo (en donde, o, es 1), alquilenilo (en donde, o, es 2-4), carbonilo (en donde, o, es 2), oxígeno (en donde, o, es 2), diol (en donde, o, es 1), tioéter (en donde, o, es 2), sulfóxido (en donde, o, es 2), y sulfona (en donde, o, es 2), R<sub>1</sub>, se selecciona de entre alquilo y alqueniilo, y R<sub>4</sub>, se selecciona de entre hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueniilo, ó R<sup>4</sup>, es un residuo divalente, que crea un residuo de naftoxazina, fuera de la estructura de benzoxazina.

De una forma más específica, dentro de la estructura I, los compuestos de N-alquil- ó N-alqueniilbenzoxazina de la presente invención, peden abarcar a la siguiente estructura:

5

10



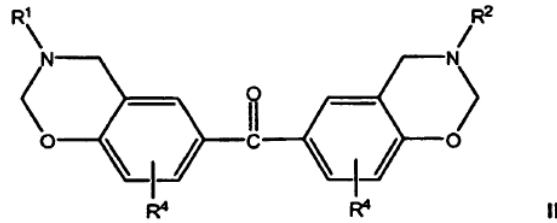
15

en donde, X, se selecciona de ente un enlace directo, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, O, S, S=O, y O=S=O, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, residuos alquilo y alquenilo, iguales o diferentes, y R<sub>4</sub>, son iguales o diferentes, y se definen de la forma que se ha definido anteriormente, arriba.

Los compuestos de N-alquil- ó N-alquenilbenzoxazina, dentro de la estructura II, incluyen a

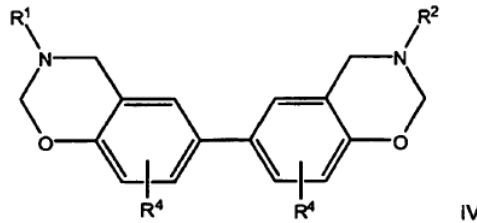
20

25



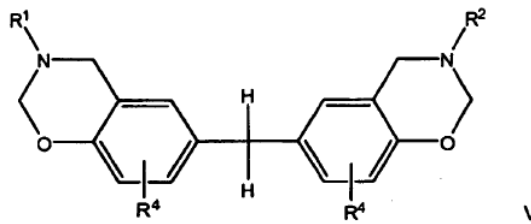
30

35



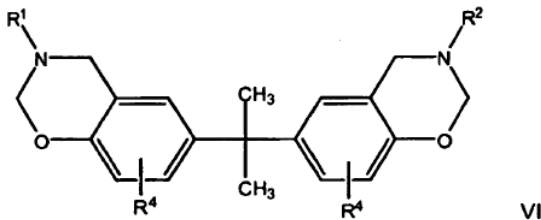
40

45



50

55



60

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

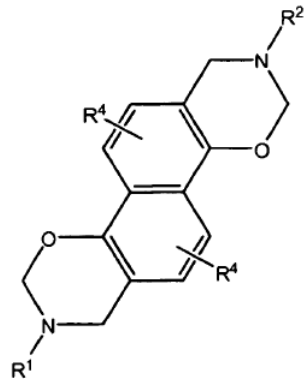
A pesar no encontrarse abarcados por la estructura I, compuestos adicionales de N-alquil- ó N-alquenilbenzoxazina, se encuentran dentro de las siguientes estructuras:

65

5

10

15

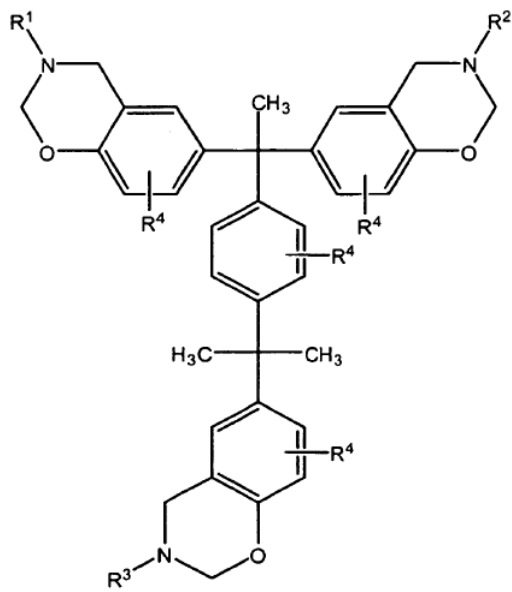


20

25

30

35



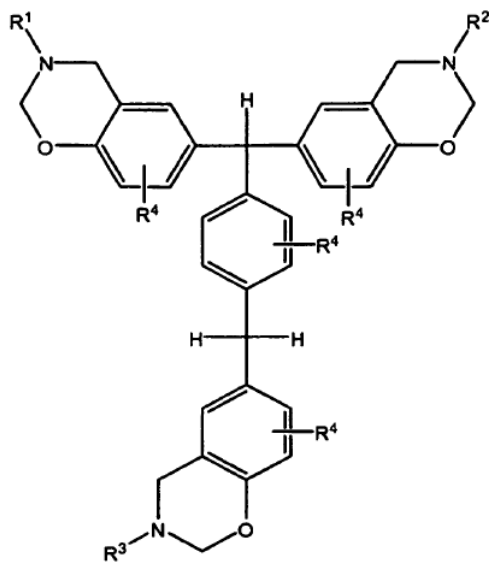
40

45

50

55

60

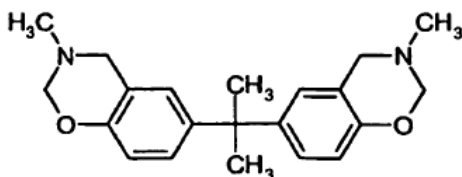


en donde, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub>, son tal y como se han definido anteriormente, arriba, y R<sub>3</sub>, se define de la misma forma que R<sub>1</sub> ó R<sub>2</sub>.

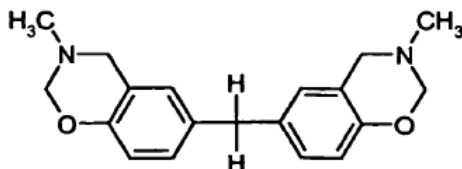
65

Los ejemplos específicos de compuestos de N-alquil- ó N-alquenilbenzoxazina apropiados, incluyen a:

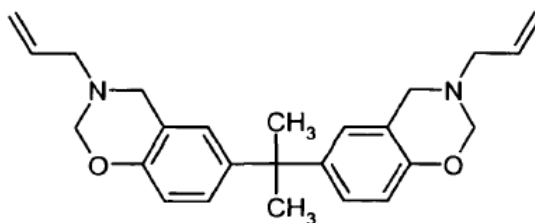
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65



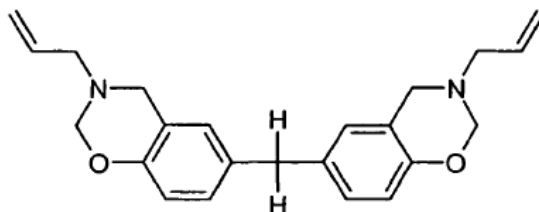
X



XI



XII



XIII

El componente de benzoxazina seleccionado de entre el grupo consistente en los compuestos de N-alquil- y N-alquenil-benzoxazina, pueden incluir a la combinación de compuestos multifuncionales de benzoxazina y compuestos monofuncionales de benzoxazina, o puede ser la combinación de uno o más compuestos multifuncionales de benzoxazina o de uno o más compuestos monofuncionales de benzoxazina.

Los ejemplos de compuestos monofuncionales de benzoxazina seleccionados de entre el grupo consistente en N-alquil- ó N-alquenilbenzoxazina, pueden abarcarse mediante la siguiente estructura:

(copiar figuras 14 (IVII) de la página 10)

en donde, R, es un residuo alquilo ó alquenilo, con sustitución o sin sustitución, uno, en algunos o en la totalidad de los sitios sustituibles disponibles, y R<sub>3</sub>, se selecciona de entre hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, ó R<sup>4</sup>, es un residuo divalente, que crea un residuo de naftohoxazina, fuera de la estructura de benzoxazina.

En una forma preferida de presentación, el por lo menos un componente de benzoxazina de la presente invención, únicamente consiste en uno o varios compuestos de N-alquil-benzoxazina.

En otra forma preferida de presentación, el por lo menos un componente de benzoxazina de la presente invención, únicamente consiste en uno o varios compuestos de N-alquenil-benzoxazina.

No obstante, en otra forma preferida de presentación, puede ser deseable el hecho de que, el por lo menos un componente de benzoxazina de la presente invención, comprenda una mezcla de por lo menos un compuesto de N-alquilbenzoxazina, y por lo menos un compuesto de N-alquenil-benzoxazina.

5 Los compuestos de benzoxazina, en el momento presente, se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, de procedencia de varias fuentes, incluyendo a Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc.; y a Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japan, ofreciendo, la última de éstas, entre otros, resinas de benzoxazina de Bisfenol A-anilina, Bisfenol A-metilamina, Bisfenol F-anilina benzoxazina. En caso deseado, no  
10 obstante, en lugar de utilizar fuentes comercialmente disponibles en el mercado, las benzoxazina, puede prepararse, de una forma típica, procediendo a hacer reaccionar un compuesto fenólico, tal como un bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S ó tiodifenol, con un aldehído y una arilamina. El documento de patente estadounidense U.S. n° 5.543.516, describe un procedimiento para formar compuestos de benzoxazina, en donde, el tiempo de reacción, puede variar dentro de unos márgenes que van desde unos pocos minutos, hasta pocas horas, dependiendo de la concentración de reactivo, la reactividad y la temperatura. Véanse, de una forma general, los documentos de patente estadounidenses U.S. n° 4.607.091 (Schreiber), U.S. n° 5.021.484 (Schreiber), y U.S. n° 5.200.452 (Schreiber).

Cualquiera de los compuestos de benzoxazina anteriormente mencionados, arriba, puede contener estructuras de benzoxazina de anillo parcialmente abierto. No obstante, para los propósitos de la presente invención, tales tipos de estructuras, se consideran, todavía, como siendo porciones de benzoxazina, de una forma particular, porciones de  
20 benzoxazina de anillo abierto.

Los compuestos de benzoxazina seleccionados de entre el grupo consistente en N-alquil- y N-alquenilbenzoxazina, pueden encontrarse presentes, en la composición de la presente invención, en una cantidad correspondiente a unos márgenes comprendidos dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente el 50%, en peso, hasta  
25 aproximadamente el 95%, en peso, de una forma más preferible, dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 55%, en peso, hasta aproximadamente un 85%, en peso, y de una forma mayormente preferible, dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 60%, en peso, hasta aproximadamente un 80%, en peso, en base al peso total de la composición curable de la presente invención. Una cantidad correspondiente a un porcentaje inferior a un 50%, en peso, de una forma usual, afectará, de una forma negativa al  
30 módulo de flexión de las composiciones curadas, y unas cantidades correspondientes a unos porcentajes que excedan del 95%, en peso, de compuestos de N-alquil- y / o N-alquilbenzoxazina, conducirán, de una forma usual, a una composición curada, con únicamente pequeños incrementos en tenacidad, representados por unos valores  $K_{1c}$  y  $H_{1c}$ .

35 La polimerización de la benzoxazina, puede autoiniciarse bajo unas condiciones de temperatura elevada, y también, mediante la inclusión anhídridos o iniciadores catiónicos, tales como los ácidos de Lewis, y otros conocidos iniciadores catiónicos, tales como los haluros de metales; derivados organolépticos, compuestos de metaloforirina, tales como el cloruro-ftalocianina de aluminio; tosilato de metilo, triflato de metilo, ácido trifílico; y oxihaluros. De la misma forma, pueden utilizarse materiales básicos, tales como los imidazoles, o los anhídridos, para iniciar la  
40 polimerización.

#### Prepolímeros ("PP")

Los prepolímeros PP que tienen un peso molecular medio, numérico, correspondiente a un valor por encima de  
45 54000 g/mol, se excluyen de la presente invención, debido al hecho de que, estos polímeros exhiben una compatibilidad reducida al componente de benzoxazina de la presente invención.

El termino "compatibilidad", significa el hecho de que, mezclando un prepolímero y por lo menos un componente de benzoxazina, no acontece una separación de fase macroscópica de las composiciones curables.

50 Adicionalmente, además, los prepolímeros PP que tienen un peso molecular medio, numérico, correspondiente a un valor que encuentre por encima de 54000 g/mol, se excluyen de la presente invención, debido al hecho de que, estos polímeros, limitan de una forma significativa la procesabilidad sencilla y de bajo coste, de la composición curable de la presente invención, mediante el incremento de la viscosidad y la citada composición curable.

55 Tal y como se ha indicado, los PP (prepolímeros) de la presente invención, se preparan procediendo a hacer reaccionar uno o más polímeros que contienen grupos hidroxilo, amino y / o tiol, introduciendo, tales tipos de polímeros, de una forma particular, unas propiedades termoplásticas, en el prepolímero, con uno o más diisocianatos y uno o más agentes de bloqueo de terminales ("bloqueantes de terminales"), los cuales comprenden, por lo menos, un grupo hidroxilo, tiol o amino, que es reactivo con respecto al isocianato.

60 Para estos reactivos, el polímero que contiene hidroxilo, amino y / o tiol, se hace reaccionar con uno o más diisocianatos, durante un transcurso de tiempo y en una cantidad que sean suficientes como para asegurar el bloqueo, con isocianato, del grupo que contiene hidroxilo, amino y / o tiol. Así, de este modo, el polímero u oligómero, puede mezclarse con uno o más diisocianatos, y hacerse reaccionar, a una temperatura correspondiente



a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 80°C, durante un transcurso de tiempo que va desde aproximadamente 0,5 horas hasta aproximadamente 2,5 horas, de una forma deseable, bajo una atmósfera inerte, tal como un envoltente o cobertura de nitrógeno, para formar un intermediario provisto de grupos terminales isocianato, mediante el cual se hace reaccionar el bloqueante de terminales, dando como resultado la formación de un prepolímero, para ser utilizado en las composiciones de la presente invención.

Pueden también utilizarse rutas alternativas, para preparar el prepolímero.

Un ejemplo ilustrativo de tales tipos de rutas alternativas, es allí en donde, la reacción, se realiza en presencia de un catalizador de condensación. Los ejemplos de tales tipos de catalizadores, incluyen a las sales estannosas de ácidos carboxílicos, tales como las consistentes en el octoato estannoso, el oleato estannoso, el acetato estannoso, el laureato estannoso; a los dicarboxilatos de dialquilestaño, tales como el dilaurato de dibutilestaño, y el diacetato de dibutilestaño; a las aminas terciarias y a los mercáptidos de estaño. Cuando éstos se utilizan, la cantidad de estaño a ser utilizada es, de una forma general, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre aproximadamente un 0,00025% y aproximadamente un 5%, en peso, de reactivos catalizadores, en dependencia de la naturaleza de los reactivos.

El PP (prepolímero), debe tener un peso molecular medio, numérico, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1000 hasta 54000 g/mol, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel ("GPC"), mediante la utilización de patrones estándar de poliuretano, para los propósitos de calibración.

De una forma preferible, el peso molecular medio, numérico, del PP, es de por lo menos 2000 g/mol, de una forma preferible, de por lo menos 5000 g/mol, y de la forma mayormente preferible, de por lo menos 10000 g/mol.

Se prefiere, de una forma adicional, el hecho de que, el peso molecular medio, numérico, del PP, sea inferior a 50000 g/mol, de una forma preferible, inferior a 40000 g/mol y, de una forma mayormente preferible, inferior a 30000 g/mol.

En una forma de presentación de la presente invención, el peso molecular medio, numérico, del PP, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 2000 g/mol hasta 40000 g/mol, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 3000 g/mol hasta 30000 g/mol, y de una forma mayormente preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10000 g/mol hasta 30000 g/mol.

El PP (es decir, el componente B), puede utilizarse en una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 5 a 50%, en peso, tal como por ejemplo, de un 15 a 45%, en peso, y de una forma preferible, de un 20 a un 40%, en peso, en base al peso total de la composición curable de la invención.

Polímeros P-(XH)<sub>z</sub> que contienen hidroxilo, amino y / o tiol

La parte polimérica u oligomérica P del polímero P-(XH)<sub>z</sub>, puede ser de una naturaleza tal, que introduzca las propiedades termoplásticas del prepolímero. A dicho efecto, la naturaleza química, es variable, dentro de unos amplios márgenes, que abarcan a los poliéteres, poliésteres, poliamidas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutadienos, y polisacáridos, de entre los cuales, se desean o prefieren los poliéteres.

P, puede ser lineal o ramificado. P, en sí mismo, puede incluir ya incluir a los grupos uretano, urea o tiouretano, que se originan a partir de la reacción de poliol de bajo peso molecular, poliaminas o politioles. Así, por ejemplo, un triol, tal como el glicerol o el trimetilolpropano, pueden reaccionar con un poliisocianato, para preparar un monómero de bajo peso molecular, provisto de grupos terminales isocianato, al cual pueden unirse, por ejemplo, poliéterpolioles, tales como poliéteres dioles.

El polímero que contiene hidroxilo, amino y / o tiol (definiciones de P-(XH)<sub>z</sub>, tal y como se han proporcionado anteriormente, arriba), utilizadas para fabricar el prepolímero, deberían tener, de una forma preferible, un peso molecular medio, numérico ("M<sub>n</sub>"), correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 500 a 4.000 g/mol, de una forma más preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 700 hasta 2.000 g/mol, y de una forma mayormente preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van de 800 a 1.600 g/mol, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel ("GPC"), utilizando patrones estándar de poliestireno, para los propósitos de calibración.

El residuo mayormente preferido, es un residuo de óxido de polialquileno. El óxido de polialquileno, incluye una serie de grupos hidrocarburo, separados por átomos de oxígeno, y provistos con grupos terminales hidroxilo, amino ó tiol.

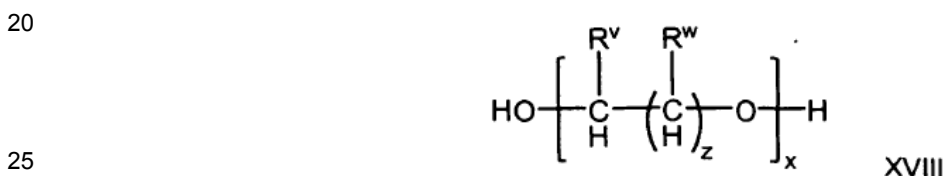
Los grupos hidrocarburo, deberían ser, de una forma preferible, grupos alquilenos – de cadena lineal o ramificados – y deberían tener, de una forma preferible, de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, tal como

aproximadamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y de una forma deseable o preferible, desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono.

5 Los grupos alquileo, pueden derivarse, así, de este modo, del óxido de etileno, de los óxidos de propileno, de los óxidos de butileno o del tetrahidrofurano. El óxido de polialquileo provisto de grupos terminales hidroxilo, amino y / o tiol, debería tener, de una forma preferible, un peso molecular medio, numérico, correspondiente un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 4.000 g/mol, tal como aproximadamente desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 2.000 g/mol, y de una forma mayormente preferible, desde aproximadamente 800 hasta aproximadamente 1.800 g/mol, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel ("GPC"), utilizando patrones estándar de poliestireno, para los propósitos de calibración.

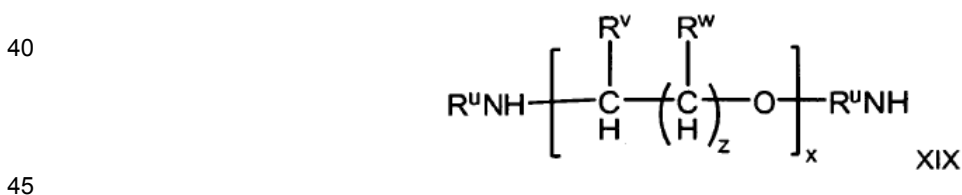
15 Para los propósitos de la presente invención, no únicamente puede utilizarse un polímero P-(XH)<sub>z</sub>, sino que también pueden utilizarse mezclas de polímeros P(XH)<sub>z</sub>, para la preparación de los prepolímeros PP. Dentro de estas mezclas, la naturaleza de P, así como los pesos moleculares, pueden variar, dentro de los márgenes descritos.

Un polímero que contiene grupos hidroxilo, que se prefiere, para ser utilizado como P-(XH)<sub>z</sub>, puede describirse mediante la estructura XVIII:



30 en donde, R<sup>v</sup> y R<sup>w</sup> son, de una forma independiente, H, metilo, ó etilo, z es 1 – 6, de una forma preferible, 2 – 3, y x es 12 – 45, tal como 20 – 35. De una forma mayormente preferible, en los compuestos que contienen hidroxilo, de la fórmula general XX, una o más de las R<sup>v</sup> y R<sup>w</sup>, son H, y z es 2 ó 3, y el peso molecular medio, numérico, determinado por el valor de x, es el correspondiente a un valor comprendido entre 500 y 4000 g/mol, de una forma preferible, de un valor que va de 700 a 2000 g/mol, y de una forma mayormente preferible, de 800 a 1600 g/mol.

35 Un polímero que contiene amino, el cual se prefiere para ser utilizado como P-(XH)<sub>z</sub>, puede describirse mediante la estructura XIX:



en donde, R<sup>v</sup> y R<sup>w</sup>, z y x, se definen de la misma forma que se han definido en la estructura XVIII, y R<sup>u</sup>, es H ó alquilo. Tales tipos de compuestos, conducen a prepolímeros que contienen poliurea.

50 Mientras que se han mostrado estructuras para polímeros u oligómeros que contienen hidroxilo y amino, las alternativas para su uso aquí, en esta descripción, incluyen a las versiones tiol de éstas. Y por supuesto, pueden aquí utilizarse combinaciones de tales tipos de compuestos.

55 Los éteres de polialquileo que contienen hidroxilo, amino y / o tiol, deberían utilizarse en un factor de relación molar de grupos OH, amino, y / o SH, con respecto a los grupos isocianato de uno o más diisocianatos, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 1:0,9 a 1:4,0, tal como de 1:1 a 1,25, como por ejemplo, de 1:1,85-

60 El número entero z, en P-(XH)<sub>z</sub>, es el correspondiente a un número que va de 1 a 12, de una forma preferible, de 1 a 6, de una forma más preferible, de 2 a 4, y de una forma mayormente preferible, z es 2 ó 3.

Diisocianatos D-(NCO)<sub>2</sub>

Los diisocianatos, para los propósitos de la presente invención, pueden seleccionarse de entre los diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, los cuales tienen, de una forma preferible, un peso molecular comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 160 g/mol hasta aproximadamente 500 g/mol.

Los diisocianatos de utilidad, incluyen a los etilendiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, heptametilendiisocianato, octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, hexadecametilendiisocianato, octadecametilendiisocianato, eicosametilendiisocianato, ciclohexametilendiisocianato, ciclopentametilendiisocianato, ó cicloheptametilendiisocianato, ó bis-ciclohexalen, ciclohexilmetilendiisocianato, tetrametilxilendiisocianato, fenildiisocianato, toluendiisocianato (tal como 2,4-diisocianatotoluen- y 2,6-diisocianatotoluen-), 4,4'-difenil diisocianato, 4,4'-difenil metandiisocianato, dianisidindiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, 1,8-naftalendiisocianato (1,8-NDI), 4,4'-difenileterdiisocianato, p-fenilendiisocianato, 4,4'-dicrolohexilmetandiisocianato, 1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano, ciclohexilendiisocianato, tetraclorofenilendiisocianato, 2,6-dietil-p-fenilendiisocianato, 3,5-dietil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, etilendiisocianato, ciclohexilendiisocianato, nonametilendiisocianato, octadecametilendiisocianato, 2-cloropropandiisocianato, 2,2'-dietileterdiisocianato, 3-(dimetilamin)pentandiisocianato, tetraclorofenilendiisocianato-1,4, 3-heptandiisocianato, trans-vinilendiisocianato, 1,6-diisocianatohexano, 3,5,5-trimetil-1-isociano-3-isocianatometilciclohexano (isoforendiisocianato), N,N',N'''-tri-(6-isocianatoexil)-biuret, 2,2,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, m-tetrametilendiisocianato 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianatodicrolohexilmetano, isoforendiisocianato trimérico, hexandiisocianato trimérico, y metil-2,6-diisocianatohexanoato.

En una forma preferida de presentación de la presente invención, el isocianato, se selecciona de entre el grupo consistente en 2,4-toluendiisocianato, 2,4'-metilendifenildiisocianato, 4,4'-metiledifenildiisocianato, hexametilendiisocianato, m-tetrametilendifenildiisocianato, isoforondiisocianato, y combinaciones de éstos.

Agentes de bloqueo de terminales E-YH

El uno o más bloqueantes de terminales utilizados para reaccionar con el grupo con terminales isocianato, del PP provisto de grupos terminales isocianato, tiene la fórmula general E-YE, en donde, E, es un residuo de bloqueo de terminales, seleccionado de entre el grupo consistente en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos y heteroaromáticos, e YH, se selecciona de entre NHR', OH y SH, definiéndose, R, de la misma forma que se ha definido anteriormente, arriba, para el grupo o los grupos XH de P-(XH)<sub>2</sub>.

E, puede encontrarse adicionalmente sustituida, por ejemplo, mediante grupos funcionales reactivos, tales como los consistentes en grupos OH, amino primario o secundario, tiol, oxazolona, benzoxazina o silano.

De una forma preferible, E, es un grupo fenólico. De una forma más preferible, E-YH es un bisfenol, tal como bisfenol A, bisfenol P, bisfenol M, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol AP, bisfenol E ó bisfenol TMC, ó un hidroxifeniléter, tal como p-hidroxifeniléter y p-hidroxifeniltioéter, ó 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2'-dihidroxidifenilo, ó 4,4'-ciclohexilidendifenol, resorcinol ó hidroquinona.

No obstante, E, no debe necesariamente contener un grupo funcional reactivo o un residuo aromático. Así, por ejemplo, la n-butil-amina, puede emplearse como un bloqueante de terminales (E = n-butilo y YH = NH<sub>2</sub>) ó cardanol (E = m-C<sub>15</sub>H<sub>31-2n</sub>-fenilo, con n = 0,1,2,3, e YH = OH).

Los mejores resultados, en vistas al módulo de flexión, combinado con unos altos valores de G1c, se observan cuando E es un grupo fenol y, de una forma mayormente preferible, E-YH, es bisfenol A.

El agente bloqueante de terminales y el PP provisto de grupos terminales isocianato, pueden hacerse reaccionar, a una temperatura apropiada, durante un transcurso de tiempo que sea suficiente como para provocar la reacción entre los grupos isocianato y los grupos YH, sobre el agente bloqueante. De una forma preferible, esta reacción, continúa durante un transcurso de tiempo que va desde los aproximadamente 30 minutos, hasta las aproximadamente 4 horas, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 100°C, de una forma preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 90°C, y de una forma preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 90°C. Un catalizador, tal como cualquiera de entre los catalizadores de condensación, que han discutido anteriormente, arriba, en este documento (como por ejemplo, el dilaurato de dibutilestaño), puede utilizarse para mejorar los tiempos de reacción, en la preparación del PP. Por supuesto, pueden utilizarse, aquí, combinaciones de tales tipos de compuestos.

De una forma preferiblemente esencial, la totalidad, o uno o más isocianatos, se hacen reaccionar con el agente bloqueante de terminales, utilizándose una cantidad apropiada de bloqueante de terminales, para facilitar tal tipo de reacción. La cantidad precisa a utilizar, dependerá, por supuesto, de la naturaleza, de la identidad y de la cantidad de los reactivos restantes, los cuales se utilizan para formar el aducto, y como tal, ello se dejará a la discreción de las personas expertas en el arte especializado de la técnica.

En los prepolímeros preferidos de la estructura general  $P-(X-CO-NH-D-NCO)_z$ , P es un poliéter, X e Y, son O, D es un residuo obtenido mediante la retirada de los dos grupos isocianato de los 2,4-toluendiisocianato, 2,4'-metilendifenildiisocianato, 4,4'-metilendifenildiisocianato, hexametilendiisocianato, m-tetrametilalquilendiisocianato ó isoforondiisocianato, E es un residuo aromático que comprende un grupo hidroxilo fenólico, y  $z = 2$  ó  $3$ .

### Resinas epoxi

En una forma de presentación de la presente invención, las composiciones de la presente invención, pueden comprender adicionalmente, como componente C), una o más resinas epoxi, a saber, compuestos que contienen epoxi, a pesar del hecho consistente en que, la adición de resinas epoxi, no es necesaria. De una forma preferible, la cantidad de resinas epoxi empleadas, no debe exceder de un porcentaje del 60%, en peso, no debiendo ésta exceder, de una forma preferible, de un porcentaje del 40%, en peso, y de una forma mayormente preferible, no debiendo exceder del un porcentaje del 30%, en peso. De una forma particular, se prefieren las composiciones curables de la presente invención, las cuales se encuentren esencialmente exentas de resinas epoxi. Los compuestos que contienen resinas epoxi, comercialmente disponibles en el mercado, para su uso en las composiciones curables de la presente invención, se ilustran abajo, a continuación.

Los compuestos que contienen epoxi, los cuales se utilizan, pueden incluir compuestos multifuncionales que contienen epoxi, tales como los consistentes en alquilo  $C_1-C_{28}$ , poli-fenolglícidiléteres; poliglicidiléteres de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano (ó bisfenol F, tal como RE-303-S ó RE-404-S, comercialmente disponibles en el Mercado, de procedencia de la firma Nippon Kayaku, Japan), 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano (ó 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; poliglicidiléteres de complejos de metales de transición; productos de cloración y de bromación de los difenoles anteriormente mencionados, arriba; poliglicidiléteres de novolacas; poliglicidiléteres de difenoles, obtenidos mediante la esterificación de éteres de difenoles obtenidos mediante la esterificación de un ácido hidrocarboxílico, aromático, con un dialquiléter de dihaloalcano o dialquiléter de dihalógeno; poliglicidiléteres de polifenoles obtenidos mediante la condensación de fenoles y parafinas halógenas de cadena larga, que contienen por lo menos dos átomos de halógeno; fenolnovolaca-epoxi; cresolnovolaca-epoxi; y combinaciones de éstos.

Entre los compuestos que contienen epoxi, los cuales se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, y que son apropiados para su uso en la presente invención, se encuentran los derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, tale como los que se encuentra comercialmente disponibles en el mercado, con los nombres comerciales de EPON 825, EPON 826, EPON 828, EPON 1001, EPON 1007 y EPON 1009, compuestos cicloalifáticos que contienen epoxi, tales como los consistentes en Araldite CY179, de procedencia de la firma Huntsman, o dispersiones acuosas, con el nombre comercial de EPI-REZ 3510, EPI-REZ 3515, EPI-REZ 3520, EPI-REZ 3522, EPI-REZ 3540 ó EPI-REZ 3546 de procedencia de la firma Hexion; DER 331, DER 332, DER 383, DER 354, y DER 542, de procedencia de la firma Dow Chemical Co.; GY285, procedente de la firma Huntsman, Inc.; y BREN-S, procedente de la firma Nippon Kayaku, Japan. Otros compuestos que contienen epoxi, y que son apropiados, incluyen a los poliepóxidos preparados a partir de polioles y por el estilo, y derivados poliglicidílicos de novolacas de fenolformaldehído, encontrándose, éstos últimos, comercialmente disponibles en el mercado, bajo las marcas comerciales de DEN 431, DEN 438, y DEN 439, de procedencia de la firma Dow Chemical Company, y la dispersión acuosa ARALDITE PZ 323, de procedencia de la firma Huntsman.

Los análogos de cresol, se encuentran también comercialmente disponibles en el mercado, tales como los ECN 1273, ECN 1280, ECN 1285, y ECN 1299 ó las dispersiones acuosas ARALDITE ECN 1400, procedentes de la firma Huntsman, Inc.. SU-8 y EPI-REZ 5003, son novolacas epoxi del tipo bisfenol A, las cuales comercialmente disponibles en el mercado, de procedencia de la firma Hexion. Como modificantes funcionales de epoxi ó fenoxi, para mejorar la adherencia, la flexibilidad y la tenacidad, cabe citar a los modificantes de epoxi de la marca HELOXY, de los tipos 67, 71, 84, y 505. Cuando se utilizan, los modificantes funcionales epoxi y fenoxi, pueden utilizarse en una cantidad correspondiente a factor o valor de relación, que va desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 5:1, con respecto a la resina curable por calor.

Por supuesto, son también deseables las combinaciones de diferentes tipos de resinas epoxi (compuestos que contienen epoxi), para su uso aquí.

Los compuestos que contienen epoxi, pueden utilizarse, en la composición de la presente invención, en una cantidad correspondiente a unos porcentajes que van desde 0 hasta un 60%, en peso, de una forma más preferible, en una cantidad correspondiente a unos porcentajes que van desde un 5 hasta un 50%, en peso, y de una forma

mayormente preferible, en una cantidad correspondiente a unos porcentajes que van desde un 10 hasta un 30%, en peso, referido al peso total de la composición curable.

#### Aditivos opcionales

5 Las composiciones de la presente invención, pueden también contener catalizadores de curado, los cuales son conocidos por parte de aquéllas personas expertas en el arte especializado de la técnica.

10 Los ejemplos de agentes de curado, incluyen, de una forma general, a los compuestos fenólicos tales como los consistentes en fenol bisfenol A, bisfenol F, ó resinas de fenol-formaldehído, a los anhídridos, tales como el anhídrido acético, a las aminas, tales como el imidazol y los derivados de imidazol, a los ácidos sulfónicos, tales como el ácido p-tolueno-sulfónico, a los ácidos de Lewis, tales como los haluros de boro ó de aluminio, y a los ácidos carboxílicos, alifáticos y aromáticos.

15 Cuando se utiliza, el agente de curado, se encuentra presente en una cantidad que sea suficiente como para curar la composición, tal como la correspondiente a una cantidad comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 1 parte hasta aproximadamente 15 partes, por cien partes de la composición curable, como por ejemplo, la correspondiente a una cantidad comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 3 partes hasta aproximadamente 10 partes, por cien partes de la composición curable.

20 De una forma general, las temperaturas de curado, son las correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 120°C hasta los 220°C, tal como la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 150°C y 190°C, durante un transcurso de tiempo que va desde aproximadamente 2 minutos hasta aproximadamente 2 horas, de una forma preferible, durante un transcurso de tiempo que va desde aproximadamente 60 minutos hasta aproximadamente 180 minutos. Así, de este modo, las composiciones de la presente invención, pueden utilizarse a unas temperaturas relativamente moderadas, con objeto de lograr una buena productividad. El curado, en caso deseado, puede conducirse en dos etapas, por ejemplo, mediante la interrupción del proceso de curado o, si se emplea un agente de curdo, para elevadas temperaturas, permitiendo que la composición curable, cure parcialmente, a temperaturas más bajas.

30 En caso deseado, pueden añadirse diluyentes reactivos, como por ejemplo, óxido de estireno, butilglicidiléter, 2,2,4-trimetilpentilglicidiléter, fenilglicidiléter, cresilglicidiléter ó glicidilésteres de ácidos monocarboxílicos, alifáticos, principalmente, terciarios, altamente ramificados, sintéticos, compuestos que contienen grupos oxazolina, con objeto de reducir su viscosidad.

35 Adicionalmente, además, en las composiciones de la presente invención, pueden utilizarse extensores, microesferas, cargas y agentes de relleno, como por ejemplo, alquitrán de hulla, bitumen, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras de asbestos, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos minerales, mica, cuarzo en polvo, óxido de aluminio hidratado, bentonita, wollastonita, caolín, sílice, aerogeles o metales en polvo, como por ejemplo, aluminio en polvo, ó hierro en polvo, y también, pigmentos y colorantes, tales como el negro de carbón (negro de humo), colores de óxidos y dióxido de titanio, agentes retardantes de la llama, agentes tixotrópicos, agentes de control de flujo, tales como las siliconas, la ceras y los estearatos, los cuales, en parte, pueden también utilizarse como agentes de liberación de moldeo (agentes desmoldeantes), promotores de adherencia, antioxidantes y estabilizantes de la luz, cuyo tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula, de muchos de entre ellos, puede controlarse, para variar las propiedades físicas y las prestaciones técnicas de las composiciones de la presente invención.

50 Cuando se utilizan, las cargas, se utilizan en una cantidad suficiente como para proporcionar las propiedades reológicas deseadas. Las cargas, pueden utilizarse en una cantidad correspondiente a un porcentaje que va hasta aproximadamente un 50%, en peso, tal como, por ejemplo, una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 5 hasta aproximadamente un 32%, en peso, como por ejemplo, un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 10 hasta aproximadamente un 25%, en peso.

55 Las cargas, pueden ser cargas inorgánicas, tales como las sílices. Así, por ejemplo, la carga de sílice, puede ser una nanopartícula de sílice. La nanopartícula de sílice, puede pre-dispersarse en resinas epoxi, y puede seleccionarse de entre aquéllas que se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, bajo el nombre comercial de NANOPOX, tal como los NANOPOX XP 0314, XP 0516, XP 0525, y XP F360, procedentes de la firma Nano Resins, Alemania. Estos productos de NANOPOX, son dispersiones de nanopartículas de sílice en resinas epoxi, a un nivel correspondiente a un valor que va hasta aproximadamente un 50%, en peso. Se cree que, esto productos de NANOPOX, tienen un tamaño de partícula correspondiente a un valor que va desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 80 nm. Según se informa por parte del fabricante, el NANOPOX XP 0314, contiene un porcentaje de partículas de sílice, correspondiente a un valor del 40%, en peso, las cuales tienen un tamaño de partícula de menos de 50 nm de diámetro. Otras clases de cargas, pueden también incluir partículas del tipo núcleo – envoltura,

tal y como se da conocer, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente internacional nº WO 2007 / 064 801 A1 (Li).

#### Propiedades físicas de las composiciones de la invención

5 Las composiciones curables de la presente invención, pueden curarse, para obtener productos curados que tienen un módulo de elasticidad, de flexión, y una resistencia a la flexión, que es igual o superior a las de los valores para una composición que no contiene el componente B), es decir, PP, de una forma particular, en formulaciones que no necesitan contener resinas epoxi. Adicionalmente, además, los valores “indicadores” de tenacidad  $K_{1-c}$  y  $G_{1-c}$  ( $K_{1-c}$ , da significado al factor de intensidad de tensión crítica, y  $K_{1-c}$ , da significado a la tasa crítica de liberación de energía) deberían incrementarse, en comparación con las composiciones que no contienen el componente B).

15 Una pretensión de la presente invención, es la de proporcionar un composición curable, la cual comprenda, después del curado, un módulo de elasticidad, por flexión, de 2800 MPa, ó más, siendo éste, de una forma preferible, de un valor de 3000 MPa, ó más, y de una forma mayormente preferible, de un valor de 3500 MPa, ó más, y que exhiba unos valores de  $G_{1-c}$ , superiores a 200 J/m<sup>2</sup>, de una forma preferible, superiores a 250 J/m<sup>2</sup>, y de una forma mayormente preferible, superiores a 350 J/m<sup>2</sup>, o incluso tan altos como por lo menos de un valor de aproximadamente 400 J/m<sup>2</sup>, o por lo menos de un valor de aproximadamente 450 J/m<sup>2</sup>.

20 Los valores de  $K_{1-c}$  y  $G_{1-c}$ , pueden determinarse en concordancia con la norma ASTM D5045-96, utilizando especímenes del test de ensayo denominado “doblado con entalladura de grabado individual” (SENB – [del inglés, “single etch notch bending”]-), de unos tamaños correspondientes a unas medidas de 56 mm, x 12,7 mm x 3,2 mm.

25 Tal y como se ha notificado, la invención se refiere, también, al uso de composiciones curables, en la formación de de “prepregs” y “towpregs”, formados a partir de una capa o haz de fibras, infundidas con la composición curable por calor de la invención.

30 En este sentido, la invención, se refiere a procedimientos para producir un “prepreg” o un “towpreg”. Uno de estos procedimientos, incluye las etapas de (a) proporcionar una capa o haz de fibras; (b) proporcionar la composición curable por calor de la invención; y (c) unir la composición curable por calor y la capa o haz, para formar un montaje o ensamblaje de un prepreg ó de un towpreg, respectivamente, y exponer el montaje o ensamblaje de prepreg o towpreg resultantes, a unas condiciones de elevada temperatura y presión, que sean suficientes como para infundir la capa o haz de fibras, con la composición curable por calor, para formar un prepreg o un towpreg, respectivamente.

35 Otro de tales tipos de procedimientos para producir un prepreg o un towpreg, incluye las etapas de (a) proporcionar una capa o haz de fibras; (b) proporcionar la composición curable por calor de la invención, en forma líquida; (c) pasar la capa o haz de fibras a través de la composición líquida curable por calor, para infundir la capa o haz de fibras con la composición curable por calor; y (d), retirar el exceso de composición curable por calor, del montaje o ensamblaje de prepreg o towpreg.

40 La capa o haz de fibras, puede estar construida a base de fibras unidireccionales, fibras tejidas, fibras cortadas desmenuzadas, fibras no tejidas, o fibras discontinuas, largas.

45 Las fibras elegidas, pueden seleccionarse de entre carbono, vidrio, aramida, boro, polialquileño, cuarzo, polibenzimidazol, poliétercetona, poli(sulfuro de fenilo), poli-p-fenilenbenzobioxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

50 El carbono, se selecciona de entre poliacrilonitrilo, brea y acrílico, y el vidrio, se selecciona de entre vidrio S, vidrio S2, vidrio E, vidrio R, vidrio A, vidrio AR, vidrio C, vidrio D, vidrio ECR, filamento de vidrio, vidrio de fibras clasificadas, vidrio T, y vidrio de óxido de circonio.

55 Las composiciones de la presente invención (y los prepregs y towpregs preparados a partir de éstas), son particularmente de utilidad en la fabricación y ensamblado de partes de compuestos del tipo “composite”, para usos finales aeroespaciales e industriales, uniones de enlace de materiales compuestos del tipo “composite” y partes metálicas, núcleos rellenos de núcleos para estructuras del tipo sandwich (emparedado), y revestimientos superficiales de materiales compuestos del tipo “composite”.

60 La composición de la presente invención, puede ser en forma de un adhesivos, sellante o recubrimiento, en cuyo caso, pueden encontrarse incluidos uno o más promotores de adherencia, un retardante de la llama, una carga (tal como la carga inorgánica que se ha anotado anteriormente, arriba, o una carga diferente), un aditivo termoplástico, un diluyente reactivo o no reactivo, y un agente tixotrópico. Adicionalmente, además, las composiciones de la presente invención, en forma de adhesivo, pueden emplazarse en forma de película, en cuyo caso, puede estar incluido un soporte, construido, por ejemplo, a base de nylon, vidrio, carbono, poliéster, polialquileño, cuarzo, polibenzimidazol, poliétercetona, poli(sulfuro de fenilo), poli-p-fenilenbenzobioxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

65

5

**EJEMPLOS**1.1 Síntesis del prepolímero #1(PU I), utilizando PTHF 1400

10 Se procede a mezclar 101,7 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 1400$  g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 27,1 g de 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 33,2 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestaño (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

1.2 Síntesis del prepolímero #2(PU II), utilizando PTHF 1400/2000

25 Se procede a mezclar 101,7 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 1400$  g/mol), 144,0 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 2000$  g/mol) y 2,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 54,2 g de 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 66,4 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestaño (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de aproximadamente 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

1.3 Síntesis del prepolímero #3(PU III), utilizando PTHF 1400 y una cantidad incrementada de TMP

35 Se procede a mezclar 101,7 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 1400$  g/mol) y 2,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 29,1 g de 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 33,2 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestaño (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

1.4 Síntesis del prepolímero #4(PU IV), utilizando PPG 1010

45 Se procede a mezclar 77,5 g de propilenglicol ( $M_n = 1000$  g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 27,1 g de 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 33,2 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestaño (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

1.5 Síntesis del prepolímero #5(PU V), utilizando PTHF 2000

60 Se procede a mezclar 100,0 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 2000$  g/mol) y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 17,4 g de 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 22,8 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestaño (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante

la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

#### 1.6 Síntesis del prepolímero #1(PU I), utilizando PTHF 1800

Se procede a mezclar 130,7 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 1800$  g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 27,1 g de 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 33,2 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestano (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

#### 1.7 Síntesis del prepolímero #7(PU VII), utilizando PTHF 1000/2000 y TMXDI

Se procede a mezclar 48,4 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 1000$  g/mol), 48,4 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 2000$  g/mol), y 1,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 38,1 g de m-tetrametilendiisocianato (TMXDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 33,2 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestano (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de aproximadamente 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

#### 1.8 Síntesis del prepolímero #8(PU I), utilizando PTHF 1400 y 4,4'-MDI

Se procede a mezclar 101,7 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 1400$  g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 39,0 g de 4,4'-metilendifenildiisocianato (4,4'-MDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 32,9 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestano (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de aproximadamente 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

#### 1.9 Síntesis del prepolímero #9(PU IX), utilizando PTHF 1400 y HDI

Se procede a mezclar 101,7 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 1400$  g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 29,0 g de hexametildiisocianato (HDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 32,9 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestano (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de aproximadamente 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

#### 1.10 Síntesis del prepolímero #10(PU X), utilizando PTHF 1400 e IPDI

Se procede a mezclar 101,7 g de politetrahidrofurano ( $M_n = 1400$  g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 34,6 g de 3,3'-diphenylpropane diisocyanate (IPDI) al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 32,9 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestano (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de aproximadamente 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.



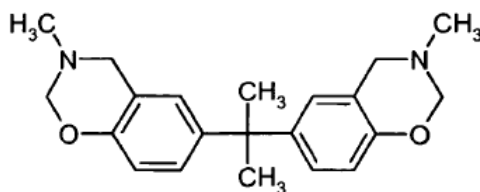
### 1.11 Síntesis del prepolímero #11(PU XI), utilizando PTHF 1400 y 2,4'-MDI

Se procede a mezclar 101,7 g de politetrahydrofurano ( $M_n = 1400$  g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano, y se funden a una temperatura de 70°C, y se elimina el agua. A esta mezcla, se le añaden 39,0 g de 2,4'-metilendifenildisocianato (2,4'-MDI), al mismo tiempo que se aplica un régimen de agitación. La mezcla, se agita, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos, a una temperatura de 75°C. En una segunda etapa, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se procede a añadir 32,9 g de bisfenol A, y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestano (DBTL), a una temperatura de 75°C, y la mezcla, se agita, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de aproximadamente 85°C – 90°C. El progreso de la reacción, se controla y gobierna mediante la determinación del contenido de grupos NCO de la mezcla. El producto final, no contiene ningunos grupos NCO libres remanentes.

Todos los prepolímeros descritos anteriormente, arriba, tienen un peso molecular medio, numérico, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1000 hasta 54000 g/mol. El peso molecular medio, numérico, de tales tipos de prepolímeros, se determinó mediante cromatografía de permeación en gel, utilizando un juego de columna del tipo "Waters Stiragel column set", consistente en las columnas HR 5, HR 3, y HR 7, que se hacen funcionar en pasadas a 35°C, en THF, con un caudal de flujo de 9 ml/minuto. Los cambios en la concentración, se detectaron mediante un detector de índice de refracción, y los pesos moleculares, se determinaron mediante una calibración realizada a base de poliestirenos.

#### Preparación / evaluación de las composiciones de la invención

Se utilizan, aquí, composiciones curables que incluyen BOX#1, como una matriz de resina de N-alkilbenzoxazina.



BOX-#1

La muestra 1 (como muestra de control) consiste en BOX#1 sola.

Con objeto de someter a test de ensayo los polímeros descritos anteriormente, arriba, para probar sus propiedades de tenacidad, se procedió a preparar mezclas de BOX#1, con diferentes cantidades de prepolímeros, mediante un mezclado simple de benzoxazina con el respectivo prepolímero, y aplicando vacío < 1 mbar), a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 105°C hasta los 115°C, durante un transcurso de tiempo de 15 minutos a 30 minutos, al mismo tiempo que se aplica una agitación, hasta que, el prepolímero, se haya disuelto de una forma homogénea, en la benzoxazina. La formulación preparada de este modo, se almacenó, en recipiente contenedor sellado, a la temperatura ambiente.

Tabla 1

Muestra	Box #1 en % en peso	PU prepolímero en % en peso										
		PU I	PU II	PU III	PU IV	PU V	PU VI	PU VII	PU VIII	PU IX	PU X	PU XI
1(Ref.)	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	85	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	70	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	85	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	70	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	85	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-
7	70	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
8	80	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
9	80	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
10	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
11	80	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-
12	80	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
13	80	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
14	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-

## ES 2 379 517 T3

15	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
----	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Las composiciones curables de la tabla 1, se curaron en recipientes contenedores sellados, en un horno de secado de con recirculación de aire, a una temperatura de 180°C, durante un transcurso de tiempo de 3 horas. Subsiguientemente, se procedió a extraer las muestras del horno de secado, éstas se retiraron del recipiente contenedor, y se enfriaron a la temperatura ambiente.

Las muestras curadas, se caracterizaron mediante la utilización de los siguientes procedimientos analíticos:

Las temperaturas de transición vítrea, se obtuvieron mediante análisis dinámico-mecánico-térmico (DMTA) de las muestras, cortadas en un tamaño correspondiente a unas medidas de 35 mm x 10 mm x 3,2 mm. Las muestras, se calentaron, a partir de una temperatura de 25°C, con un gradiente de calentamiento correspondiente a una tasa de 10°C/minutos, hasta una temperatura final de 250°C. Las temperaturas de transición vítrea, se obtuvieron a partir del valor máximo de pérdidas de módulos, versus diagramas de temperaturas.

La resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad por flexión, se determinaron en concordancia con la norma ASTM D790, utilizando un tamaño correspondiente a unas dimensiones de 90 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, extensión (envergadura) = 50,8 mm, velocidad = 1,27 mm/minuto.

Los valores de  $K_{1c}$  y  $C_{1c}$ , se determinaron en concordancia con la norma ASTM D5045-96, utilizando especímenes del test de ensayo denominado “doblado con entalladura de grabado individual” (SENB – [del inglés, “single etch notch bending”]-), de unos tamaños correspondientes a unas medidas de 56 mm, x 12,7 mm x 3,2 mm.

La tabla 2, muestra las propiedades de las piezas de test de ensayo, ensayadas en concordancia con el procedimiento que se ha descrito anteriormente, arriba.

Tabla 2

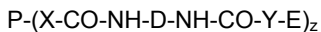
Muestra	DMTA- $T_gE'$ [°C]	Resistencia a la flexión [MPa]	Módulo de elasticidad (flexión)[MPa]	$K_{1c}$ [MPa·m <sup>0,5</sup> ]	$G_{1c}$ (J/m <sup>2</sup> )
1(Ref.)	186	100	4200	0,76	150
2	199	110	3650	1,10	289
3	203	90	2550	1,17	471
4	198	130	3450	1,15	338
5	198	100	2760	1,09	375
6	198	120	3650	1,02	252
7	196	105	2900	1,05	332
8	n.d.	125	3560	1,00	247
9	n.d.	100	3090	1,20	409
10	n.d.	110	2940	1,23	452
11	n.d.	115	3090	1,23	452
12	194	115	3270	1,41	532
13	n.d.	115	3220	1,27	441
14	192	115	3310	1,23	401
15	192	120	3420	1,36	472

Los resultados del test de ensayo de los materiales, muestran el hecho de que, incluso un contenido correspondiente a un porcentaje del 15%, en peso, de prepolímero de PU (muestra 2;), incorporado en el sistema de benzoxazina, mejora la tasa crítica de liberación de energía  $G_{1c}$ , y el factor de intensidad de tensión crítica ( $K_{1c}$ ), en una gran extensión. Simultáneamente, el módulo de elasticidad (flexión), sólo disminuye ligeramente.

## REIVINDICACIONES

1.- Una composición curable, la cual comprende:

- 5 (A) por lo menos un componente de benzoxazina, seleccionado de entre el grupo consistente en compuestos de N-alquil- y N-alqueniilbenzoxazina, y  
(B) un prepolímero de la siguiente estructura general:



- 10 en donde,  
P, es un residuo z-valente, de un oligómero o prepolímero,  
X e Y, se seleccionan, de una forma independiente, de entre el grupo consistente en NR', O y S, en donde, R', es hidrógeno o un residuo seleccionado de entre el grupo consistente en residuos alifáticos, heteroalifáticos,  
15 aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos y heteroaromáticos,  
D, es un residuo divalente, obtenido mediante la retirada de dos grupos de un diisocianato,  
E, es un residuo de bloqueo de terminales, seleccionado de entre el grupo consistente en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos, y heteroaromáticos,  
z es un número entero que va de 1 a 12,  
20 en donde, el prepolímero, tiene un peso molecular medio, numérico, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 1000 a 54000 g/mol (determinado en concordancia con el procedimiento de la descripción).

2.- La composición curable, según la reivindicación 1, en donde, P, se selecciona de entre el grupo consistente en  
25 residuos de poliéter y residuos de poliéster.

3.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, X e Y son, de una forma independiente, NH y / u O.

30 4.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, E, es un residuo aromático, el cual comprende grupos hidroxilo fenólicos.

5.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde, z, es un número entero de  
35 2 a 6.

6.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde, P es un poliéter, X e Y, son O, D es un residuo obtenido mediante la retirada de los dos grupos isocianato de los 2,4-toluendiisocianato, 2,4'-metilendifenildiisocianato, 4,4'-metilendifenildiisocianato, hexametildiisocianato, m-tetrametilalquilendiisocianato ó  
40 isoforondiisocianato, E es un residuo aromático que comprende un grupo hidroxilo fenólico, y z = 2 ó 3.

7.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde, P es un residuo trivalente (z = 3) derivado de un trimetilolpropano.

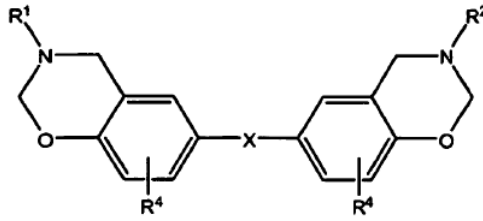
45 8.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde, por lo menos un componente de benzoxazina, comprende uno o más de



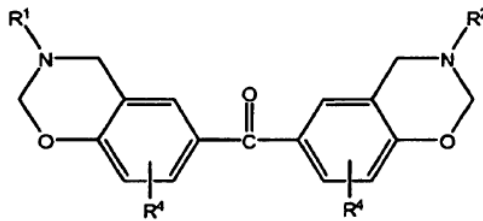
60 en donde, o, es 1-4, X, se selecciona de entre el grupo consistente de un enlace directo (en donde, o, es 2), alquilo (en donde, o, es 1), alquileo (en donde, o, es 2-4), carbonilo (en donde, o, es 2), oxígeno (en donde, o, es 2), diol (en donde, o, es 1), tioéter (en donde, o, es 2), sulfóxido (en donde, o, es 2), y sulfona (en donde, o, es 2), R<sub>1</sub>, se selecciona de entre alquilo y alqueniilo, y R<sub>4</sub>, se selecciona de entre hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueniilo, ó R<sub>4</sub>, es un residuo divalente, que crea un residuo de naftoxazina, fuera de la estructura de benzoxazina.

9.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde, por lo menos un componente de benzoxazina, comprende uno o más de

5



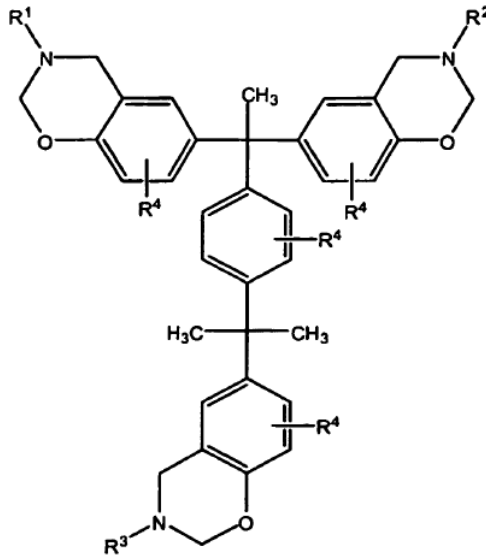
10



15

20

25

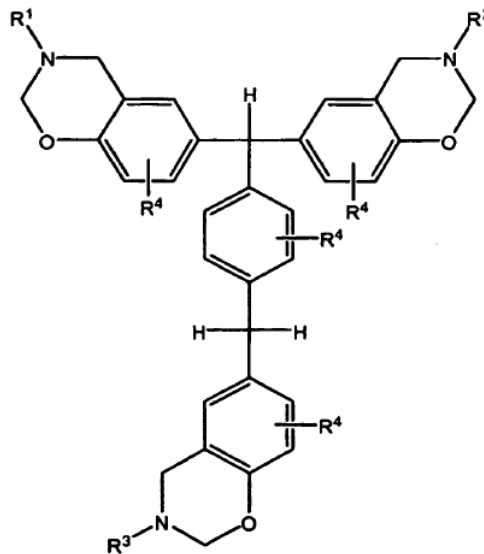


30

35

40

45



50

55

60

65

en donde, X, se selecciona de ente un enlace directo, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, O, S, S=O, y O=S=O, y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, son residuos de alquilo ó alqueniilo, iguales o diferentes, y R<sub>4</sub>, se selecciona de entre el grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alquilo, y alqueniilo, o bien, R<sub>4</sub>, es un residuo divalente, que crea un residuo de naftoxazina, fuera de la estructura de benzoxacina.

- 5
- 10.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde, por lo menos un componente de benzoxazina, se encuentra presente en una cantidad correspondiente a un porcentaje que va desde aproximadamente un 50 hasta un 95%, en peso, en base al peso total de la composición.
- 10 11.- La composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, la cual contiene adicionalmente, un componente de resina epoxi.
12. Un producto de reacción, curado, de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 15 13.- El producto de reacción, curado, según la reivindicación 12, el cual comprende una capa o haz de fibras, infundidos con la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 14.- Un procedimiento para producir el producto de reacción, curado, de la reivindicación 13, cuyas etapas comprenden:
- 20 A) proporcionar una capa o haz de fibras;  
 B) proporcionar la composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;  
 C) unir la composición y la capa o haz, para formar un ensamblaje;  
 D) opcionalmente, retirar el exceso de composición curable por calor, del ensamblaje, y exponer el ensamblaje resultante a unas condiciones de elevada temperatura y presión, para infundir la capa o haz de fibras con la
- 25 composición curable por calor, con la composición curable, para formar el producto de reacción, curado.
- 15.- Una composición adhesiva, sellante o de recubrimiento, que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.