

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 215**

51 Int. Cl.:
C08L 79/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06740344 .4**
- 96 Fecha de presentación: **03.04.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1874867**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **Sistema de resina de bismaleimida con propiedades de elaboración mejoradas**

30 Prioridad:
28.04.2005 US 675817 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 DELAWARE AVENUE
WILMINGTON, DELAWARE 19801, US**

72 Inventor/es:
**BONGIOVANNI, CHRISTOPHER, L.;
BOYD, JACK y
PEDERSON, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:
RIZZO, Sergio

ES 2 389 215 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

Sistema de resina de bismaleimida con propiedades de elaboración mejoradas

5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención hace referencia a las resinas de bismaleimida (BMI) para su uso en complejas y diversas aplicaciones compuestas de alto rendimiento. En modos de realización preferidos, esta invención hace referencia a una composición de BMI con una adherencia y durabilidad térmica mejoradas mediante la incorporación
10 de un agente de curado para bismaleimidias que inesperadamente no cristalizan. La presente invención también hace referencia a formulaciones de resina BMI apropiadas para elaborar un preimpregnado con viscosidad reducida para mejorar la elaboración, propiedades de manipulación y estabilidad de manipulación del preimpregnado.

15 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA PRECEDENTE

[0002] Las estructuras compuestas de fibra reforzada, de un polímero de matriz laminada (PMCs) son generalmente utilizadas en un número de aplicaciones y cantidades crecientes de estructuras compuestas utilizadas en aplicaciones
aeroespaciales de alto rendimiento.

[0003] La mayoría de las partes compuestas en la industria aeroespacial utilizan resinas epoxi por la buena combinación del epoxi de propiedades mecánicas, amplio rango de temperatura de servicio, y facilidad de fabricación de las partes. Sin embargo, algunas aplicaciones compuestas requieren una durabilidad térmica mayor del compuesto final a la que los epoxis tradicionales pueden proporcionar.

[0004] Los PMCs de epoxi no pueden utilizarse en entornos extremos como por ejemplo en aplicaciones de altas temperaturas, por encima de unos 180° C, porque carecen de la durabilidad térmica adecuada.

[0005] Una resina PMC con alta temperatura de servicio generalmente usada es la PMR-15, una versión que se comercializa como CYCOM[®] 2237 por Cytec
30 Engineered Materials Inc. La resina CYCOM[®] 2237 tiene una temperatura de servicio desde unos 288°C para una exposición de menos de 100 horas hasta unos 232°C para una exposición de más de 2000 horas. Sin embargo, desde el desarrollo de PMR-15 se ha trabajado de manera exhaustiva para conseguir un reemplazo de PMR-15 que supere las graves limitaciones que restringen su uso. Las limitaciones
35 de PMR-15 son las microfisuras y las dificultades de procesamiento. Una limitación

adicional del PMR-15 es que contiene 4,4'-metilendianilina, MDA, un peligro para la salud que requiere exhaustivos controles ambientales.

[0006] En aquellas aplicaciones aeroespaciales requieren una temperatura de servicio mayor a la capacidad de las resinas epoxi, las resinas bismaleimidadas ganan aceptación a causa de sus propiedades de procesamiento similares al epoxi y a su mayor temperatura de servicio. Los actuales BMI basados en sistemas de resina compuesta ofrecen temperaturas de servicio en el rango entre 149°C y 232°C proporcionando excelentes propiedades mecánicas sin microfisuras ni peligros ambientales. Por ejemplo, la resina prepregada Cycom® 5250-4 está comercializada por Cytac Engineered Materials Inc., como un material de construcción primario de alta temperatura con una temperatura de servicio de aproximadamente 232°C para una exposición de menos de 100 horas hasta aproximadamente 190°C para una exposición de más de 2000 horas.

[0007] Las resinas BMI han sido modificadas para mejorar la dureza y las características de elaboración y manipulación como por ejemplo la adherencia a través de la co-reacción de 2, 2'-dialilbifenol A (DABA) con bismaleimidadas sustancialmente aromáticas, más específicamente una bismaleimida que incorpora 4,4'-metilendianilina (MDA-BMI). Este proceso está mejor descrito en la Patente Estadounidense núm. 4.100.140. Sin embargo, este sistema tiene una durabilidad térmica inadecuada para su uso a 232° identificable por una pérdida de peso inaceptable y microfisuras. El envejecimiento térmico a 232°C demuestra una durabilidad térmica inaceptable para la exposición deseada de 2000 horas para muchas aplicaciones.

[0008] Se describen con más detalle los componentes adicionales de la resina BMI en la Patente Estadounidense núm. 5.003.018 y en la Patente Estadounidense núm. 5.747.615, cuyas tecnologías incorporan BMI sólido adicional, sin disolver, para mejorar la adherencia y la consistencia. Estas resinas BMI proporcionan propiedades mecánicas superiores, incluyendo una función de alta temperatura de servicio, y facilidad para procesar complejas partes compuestas, pero siguen siendo inadecuadas para su uso a 232°C por encima de 2000 horas de exposición identificable por una pérdida de peso inaceptable y la aparición de microfisuras. Además, mientras esta técnica generalmente publica que se puede incorporar 1,6-hexametilendiamina bismaleimida (HMDA-BMI) al sistema de resina BMI, la técnica no explica cómo puede modificarse dicha adición para aumentar la durabilidad térmica o reducir la viscosidad para mejorar la adherencia. De hecho, la técnica sugiere que la incorporación de un BMI alifático como el HMDA-BMI reduce la temperatura de transición vítrea (Tg) y por lo tanto no sería apropiado.

[0009] Otras mejoras en la tecnología BMI fueron avanzadas para mejorar la adherencia, pero estos avances no redujeron lo suficiente la viscosidad para su procesamiento y la adherencia seguía siendo inaceptable para las aplicaciones de alta temperatura. La mejora se publica como una mezcla eutéctica de las bismaleimidias sustancialmente aromáticas desde una MDA-BMI y una diamina de touleno (TDA-BMI) con una bismaleimida alifática derivada de una 2,2,4-trimetil hexametilendiamina (TMH-BMI) en una proporción de unos 50/25/15 para MDA-BMI/TDA-BMI/TMH-BMI. Estas formulaciones se describen en detalle en las Patentes Estadounidenses núm. 4.211.861 y en la núm. 4.211.860.

[0010] Otra limitación de las formulaciones de resina BMI actuales son los agentes adicionales para endurecer como los termoplásticos que no pueden ser añadidos a los sistemas de resina BMI actuales a causa de la inherente alta viscosidad de los sistemas de resinas BMI actuales que no permiten la adición de otros materiales que puedan aumentar la viscosidad. La adición de termoplásticos a los sistemas de resina BMI actuales aumenta la viscosidad de la resina hasta un nivel en el que la viscosidad de la resina resultante está fuera del rango para su aplicación práctica.

[0011] Los sistemas de resina BMI actuales también tienen la limitación adicional de ser incapaces de impregnar completamente las fibras de carbono preimpregnadas porque contienen un alto contenido sólido de BMI. Los sistemas de resina actuales basados en BMI contienen de un 35% a un 46 % en peso de BMI sólido sin disolver, por lo que una mezcla en suspensión de la resina los haría notoriamente difíciles de impregnar por completo. Así, para impregnar por completo un preimpregnado que incorpora resina BMI, se requieren altas temperaturas de procesamiento para reducir la viscosidad de la fase del componente líquido del sistema de resina y disolver más sólidos. Sin embargo, el alto contenido sólido de la resina hace que la fabricación de las aplicaciones sea difícil y requiere el uso de bajas velocidades en la colocación automática de la cinta de adhesivo durante la fabricación de las partes. Las partículas sólidas de BMI en la resina son necesarias para asegurar una suficiente adherencia para su colocación, pero con más partículas sólidas, el periodo de inactividad se reduce a menudo a menos de dos días antes de que la adherencia se reduzca a niveles inutilizables.

[0012] La presente invención resuelve la mayoría de estos problemas proporcionando un compuesto de alta temperatura con la adherencia aumentada y la viscosidad reducida para permitir el uso de una resina BMI utilizable basada en el preimpregnado. Este sistema aumenta las características de la función mecánica y térmica de la resina BMI en el compuesto final. De manera adicional, al reducir la viscosidad total, la presente invención permite la incorporación de más BMI total en el

sistema de resina para mejorar las propiedades mecánicas así como la posible incorporación de un termoplástico.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 **[0013]** La presente invención proporciona una combinación de agentes de curado para monómeros de BMI que inesperadamente proporcionan una composición de resina donde la fase del componente líquido es estable para la cristalización y mejora la adherencia y la durabilidad térmica. El agente de curado dialil éter de bisfenol A (comercializado como Matrimid 2292 por Huntsman) inesperadamente inhibe la
10 cristalización del bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático, en particular, benzofenona 4,4'-(2-propenil fenoxi) (comercializado como TM123 por Technochemie).

[0014] Un modo de realización preferido de la presente invención es un sistema de resina de bismaleimida termoendurecible que comprende una fase líquida y una fase
15 sólida donde la fase líquida no cristalizadora contiene los agentes de curado de dialil éter de un radical aromático y un bis(alquil fenoxi) éter de un radical aromático junto con un BMI aromático como una mezcla en suspensión de partículas y opcionalmente un inhibidor de radicales libres.

[0015] La incorporación de dialil éter de un radical sustancialmente aromático para superar las limitaciones de los actuales sistemas BMI es inesperada porque las combinaciones de bis(alquil fenoxi) éter de un radical aromático con cantidades aumentadas de 2,2'-dialil bisfenol A aumenta la formación de cristal en vez de disminuir la cristalización. Por lo tanto, se esperaría que su precursor, el dialil éter de un radical aromático, también aumentara la cristalización.

25 **[0016]** La presente invención proporciona una temperatura de servicio más alta con la durabilidad térmica aumentada en comparación con la técnica precedente. La invención también proporciona la ventaja de curar sin componentes volátiles, no contiene componentes tóxicos, y puede ser utilizada en aplicaciones de infusión de resina; una ventaja significativa sobre la PMR-15 y los anteriores sistemas de resina
30 BMI.

[0017] Otro modo de realización de la presente invención es para preimpregnados utilizando la resina de la presente invención para proporcionar una adherencia estable, caracterizada por una cristalización simbólica o inexistente del líquido de resina sin curar, y una durabilidad térmica excelente del sistema compuesto de resina
35 curado.

[0018] Otro modo de realización de la presente invención proporciona una composición de resina de bismaleimida comprendiendo del 20% al 80% en peso de

partículas aromáticas de los monómeros BMI mezclados en suspensión con una un componente monómero de la fase líquida de la composición de resina. La fase sólida es principalmente una partícula BMI micronizada. La fase líquida no cristalizada es preferiblemente una combinación de dialil éter de un radical aromático y un
5 bis(alquil fenoxi) éter de un radical aromático con resinas BMI en solución.

[0019] Otro modo de realización de la presente invención proporciona para una composición de resina BMI comprendiendo de un 2% a un 30% en peso de dialil éter de un radical aromático; de un 15% a un 60% en peso de bis(alquil fenoxi) éter de un radical aromático; de un 20% a un 80 en peso de una partícula BMI aromática; y en el
10 que la resina presenta una durabilidad térmica mejorada.

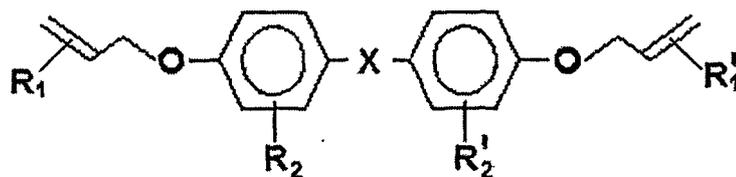
[0020] La presente invención proporciona una composición de resina BMI que tiene una viscosidad más baja. Una resina con una viscosidad más baja mejora ciertas características sin curar como por ejemplo un procesamiento mejorado en los procesos de infusión de resina. También mejora el preimpregnado de BMI y las
15 características de manipulación del adhesivo como la adherencia y la consistencia. La baja viscosidad de la resina tiene ventajas adicionales al permitir la modificación de la resina disolviendo los termoplásticos para mejorar las características de la resina sin curar y curada manteniendo la viscosidad de la resina a niveles utilizables.

20 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS MODOS DE REALIZACIÓN PREFERIDOS

[0021] La presente invención implica formulaciones de resina BMI que incorporan agentes de curado de un monómero BMI sustancialmente aromático con resinas BMI sustancialmente aromáticas para reducir la viscosidad y la cristalización de la resina sin curar, y las microfisuras del compuesto curado medidas por la reducida pérdida de
25 peso tras el envejecimiento térmico, manteniendo una Tg alta. La viscosidad reducida de la resina sin curar ayuda en el procesamiento del prepreimpregnado de formas complejas a mano o con métodos de procesamiento automáticos.

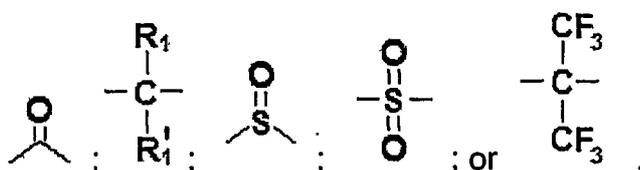
[0022] La presente invención combina dialil éter de un radical sustancialmente aromático con un bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático, una
30 resina sólida BMI y opcionalmente un inhibidor de radicales libres para crear una resina BMI con baja viscosidad y resistencia a la cristalización sin curar y una Tg curada alta.

[0023] El dialil éter de un radical sustancialmente aromático es preferiblemente el dialil éter de bisfenol A y es, más preferiblemente, un monómero. La fórmula 1 es una
35 representación esquemática del dialil éter de un radical sustancialmente aromático aceptable para la presente invención.



Fórmula 1 - dialil éter de un radical sustancialmente aromático

[0024] En el que R_1 , R_1' = hidrógeno, alquilo, o aromático; R_2 , R_2' = hidrógeno, halógeno, alquilo, fenoxi, o alquiloxi; y donde X sería un enlace directo o uno de los grupos funcionales siguientes:

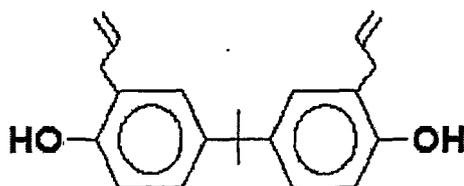


15

[0025] El dialil éter de un radical sustancialmente aromático puede estar en una cantidad aproximada desde un 5% a un 90% en peso y más preferiblemente aproximadamente de un 10% a un 30% en peso y más preferiblemente de un 15% a un 25% en peso del componente líquido de monómero del sistema de resina.

[0026] La ventaja de la presente invención es que el dialil éter de un radical sustancialmente aromático combinado con bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático es más resistente a la cristalización que la combinación de 2,2'-dialil bisfenol A tradicional con bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático. El dialil éter preferido de un radical sustancialmente aromático es el dialil bisfenol A. Esta resistencia a la cristalización es posiblemente debida a las similitudes de los monómeros en cuanto a que ambos son no polares y por lo tanto, mejora la adherencia, que se reduce o elimina cuando el sistema de resina se cristaliza.

[0027] El tradicional co-reactivo 2, 2'- dialil bisfenol A (comercializado por Huntsman como Matrimid 5292B) y otros están descritos en la Patente Estadounidense núm. 5.003.018 y esquemáticamente representado abajo en la fórmula 2.

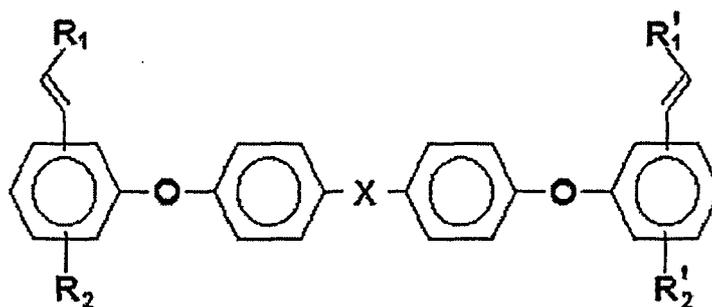


Fórmula 2 -2, 2'- dialil bisfenol A

[0028] El bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático es preferiblemente 4,4'-(2-propenil fenoxi) benzofenona (TM123), y, más preferiblemente, un monómero. Estos comonómeros reaccionan con un BMI para formar una red curada con una Tg alta y una excelente estabilidad oxidativa.

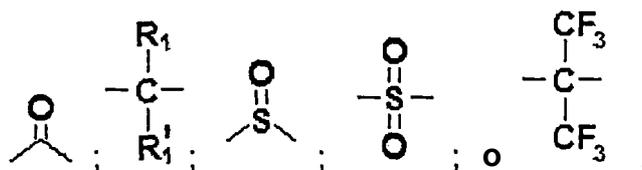
[0029] Existen dos problemas principales con el uso de bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático. Primero, a temperatura ambiente (aproximadamente 75° F) la viscosidad es aproximadamente de 10.000.000 poise (P). Para proporcionar al preimpregnado la adherencia necesaria para ensamblar las láminas preimpregnadas para una parte compuesta, es necesario un comonómero de baja viscosidad o un aditivo. El comonómero 2,2'-dialil de bisfenol A tradicional tiene una viscosidad de aproximadamente 250 poise y tiene una buena función oxidativa mecánica y térmica. Desafortunadamente, el bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático no es estable al disolverlo en 2,2'-dialil bisfenol A y cristaliza fácilmente. Esta cristalización aumenta la viscosidad de la resina, dificultando así su uso como resina de preimpregnado debido a la falta de adherencia. La presente invención resuelve este problema utilizando un comonómero que tiene la viscosidad baja, no cristaliza con el bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático, y tiene unas buenas características térmicas y oxidativas.

[0030] El grupo de bis(alquil fenoxi) éteres de un radical sustancialmente aromático aceptable para la presente invención se muestra abajo como la Formula 3.



Fórmula 3 - bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático

[0031] En el que R₁, R₁' = hidrógeno, alquilo, o aromático; R₂, R₂'=hidrógeno, halógeno, alquilo, fenoxi, o alquiloxi; y donde X sería un enlace directo o uno de los grupos funcionales siguientes:



[0032] El bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático puede estar en una cantidad de hasta un 90% en peso del componente líquido del sistema de resina y preferiblemente entre el 10% y el 90% y más preferiblemente entre el 60% y el 80% en peso del componente líquido de monómero. Preferiblemente el bis(alquil fenoxi) éter de un radical compuesto sustancialmente aromático es un bis(alquil fenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático y más preferiblemente es 4,4'-(2-propenil fenoxi) benzofenona (TM123).

[0033] La presente invención se usa preferiblemente en combinación con una partícula sólida BMI sustancialmente aromática, preferiblemente por ejemplo, MDA-BMI o TDA-BMI. Las patentes Estadounidenses núm. 5.003.018 y 5.747.615 describen con más detalle un proceso de mezcla en suspensión donde algunos o todos los BMI sustancialmente aromáticos están integrados y añadidos a la composición de la resina como partículas finas.

[0034] La presente invención permite incorporar mayores cantidades totales de BMI sustancialmente aromático a la formulación. El BMI sustancialmente aromático puede estar formado por aproximadamente de un 20% a un 90% en peso o más, del total de la formulación de resina, preferiblemente entre un 50% y un 90% en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente un 60% y un 75 % en peso.

[0035] El BMI de partículas está caracterizada por tener un tamaño medio de partícula menor a 50µm de diámetro, preferiblemente donde más del 90% en peso es menor a 40µm y más preferiblemente donde más del 90% en peso es menor a 20µm.

[0036] Una ventaja adicional del dialil éter de un agente de curado de un radical sustancialmente aromático en el componente líquido monómero es que permite la opción de añadir termoplásticos de un alto peso molecular. La presente invención permite la adición de termoplásticos en una cantidad de aproximadamente el 1% al 20% en peso, preferiblemente del 1% al 5% en peso del total de la formulación de resina.

[0037] La presente invención puede ser utilizada con cualquier sistema de resina BMI para mejorar las características de manipulación.

[0038] Una de las ventajas adicionales de la presente invención es la capacidad de procesamiento de transferencia de moldeado de la resina.

[0039] El término "adherencia" se refiere a una propiedad necesaria al unir las láminas de preimpregnado para comprimirlas después y formarlas mediante calor en partes compuestas y a su capacidad de fijarse. La adherencia del preimpregnado es principalmente una función de la viscosidad de la resina. A medida que la viscosidad de la resina disminuye, la resina es capaz de impregnar mejor una superficie, lo que aumenta la cantidad de energía necesaria para eliminar el preimpregnado. La adherencia del preimpregnado es una propiedad física crítica del preimpregnado y se necesita para elaborar partes altamente contorneadas.

[0040] El término "consistencia" se refiere a una propiedad necesaria al unir las capas de preimpregnado y es la capacidad del preimpregnado para formar radios estrechos necesarios para las partes complejas. Al igual que con la adherencia, la viscosidad de resina afecta la consistencia del preimpregnado. A medida que la viscosidad de la resina aumenta, la resina se endurece más, lo que disminuye la consistencia del preimpregnado. Esto dificulta la formación de contornos y en algunos casos, esta carencia de consistencia puede atrapar aire y provocar porosidad.

[0041] El término "bismaleimida" también se refiere a los estrechamente relacionados nadicimidias y alilonadicimidias. Las bismaleimidias preferidas son las bismaleimidias de toluenediamina, metilendianilina, diaminas alifáticas, isoforona diamina, y similares. Otros ejemplos adicionales de bismaleimidias apropiadas se publican en las Patentes Estadounidenses núm. 4.644.039 y 5.003.018. En general, las bismaleimidias están copolimerizadas con un comonomero de alquilfenol como el 2,2'-dialilbisfenol A, 2,2'-dipropenil bisfenol A, eugenol, etc. Cuando las bismaleimidias son la mayor resina termoendurecible, es frecuentemente deseable incorporar una resina epoxi de baja viscosidad, por ejemplo un epoxi de bisfenol F o resorcinol basado en un epoxi de sistema de resina en menores cantidades.

[0042] La expresión "inhibidor de radicales libres" se refiere a un compuesto para reducir la reactividad de los componentes de resina. Los inhibidores apropiados, son conocidos en la técnica y la presente invención incorpora además el uso de inhibidores descrito en detalle en la Patente Estadounidense 5.955.566.

[0043] La expresión "componente de fase líquida" o "componente del monómero líquido" se refiere a un sistema de resina reactivo que es líquido en la mezcla en suspensión o a la temperatura del proceso de mezclado. Este componente de la fase líquida contiene dos o más monómeros reactivos con las mismas o diferentes funcionalidades químicas, modificadores monoméricos u oligoméricos curados por reacción cruzada, o en adición a dichos componentes, otros componentes del sistema como por ejemplo plastificantes, rellenos, pigmentos, endurecedores termoplásticos, agentes de control de reología, fijadores y similares.

[0044] Existe una mirada de posibles monómeros líquidos. Los siguientes tipos de monómeros líquidos pueden considerarse típicos, pero no se limitan a ellos.

[0045] Los poliésteres insaturados son monómeros líquidos apropiados. Estos poliésteres deben ser líquidos a la temperatura de la mezcla en suspensión. Tales poliésteres están preparados para esterificar un ácido polibásico y alcohol polifuncional conteniendo al menos uno de ellos insaturación etilénica o acetilénica. Dichos poliésteres, al tener los puntos más bajos de fundición, están sintetizados frecuentemente con mezclas de ácidos y alcoholes. Se pueden encontrar ejemplos de dichos poliésteres insaturados en los Poliésteres insaturados de Herman Boenig, Elsevier, New York, 1964. Muchas resinas comercializadas de este tipo están disponibles, conteniendo con frecuencia otras especies polimerizables como el estireno.

[0046] Los isocianatos pueden ser monómeros líquidos apropiados. Ejemplos de isocianatos apropiados son los isocianatos de tolueno, por ejemplo 2,4-, y 2,6-toluenodisocianatos y sus mezclas; los diisocianatodifenilmetanos, por el ejemplo 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-, y 3,3'-diisocianatodifenilmetanos y sus mezclas; diisocianato de isoforona, y polifenilene polimetileno polisocianato.

[0047] Las bismaleimidas pueden ser monómeros líquidos apropiados, especialmente mezclas eutéicas de dos o más bismaleimidas. Dichas bismaleimidas son reconocidas en la industria y pueden estar preparadas, por ejemplo, mediante la reacción de un anhídrido con un di- o un poliamina apropiado. Son útiles, por ejemplo, los maleimidas de toluendiamina, los fenilendiaminas, los diaminodifenilmetanos, diaminodifenilóxidos, diaminodifenilsulfidas, diaminodifenilsulfonas, y sus análogos. También son apropiados los maleimidas de oligómeros de poliarileno con terminación de amina incluyendo óxido intercalado, sulfuro, sulfona, o los grupos de carbonilo como se muestra en las Patentes Estadounidenses Núm. 4.175.175, 4.656.208 y EP-A-0.130.270.

[0048] Las bismaleimidas alifáticas de di- y poliaminas también son apropiadas. Los ejemplos incluyen, pero no limitan a, lo siguiente: aquellos derivados de trimetilhexanodiamina (TMH-BMI), hexanodiamina (hexametileno diamina bismaleimida o HMDA-BMI), octanodiamina, decanodiamina, 1,4-diaminociclohexano, y diamina isoforona y similares.

[0049] Las resinas de cianato son monómeros líquidos apropiados. Dichas resinas están preparadas mediante la reacción de un haluro de cianógeno con un di- o poliálcool aromático como el recorcinol, la hidroquinona, el dihidroxinaftaleno, el novalac

resilico y fenólico, y los diversos bisfenoles. Las mezclas eutécticas de dichos cianatos también son viables como los monómeros líquidos.

5 **[0050]** Los monómeros líquidos identificados arriba sirven para ilustrar la variedad de tipos químicos que son apropiados para la práctica de la presente invención. Otros monómeros que incluyen otros grupos funcionales químicos que pueden cumplir con los requisitos de ser líquidos y sustancialmente no reactivos a las temperaturas de mezcla en suspensión serán fácilmente sugeridos por aquellos especialistas en la técnica.

10 **[0051]** También pueden utilizarse mezclas de varios monómeros líquidos. Ejemplos de dichas mezclas incluyen resinas epoxi y di- o polifenol; resinas epoxi y resinas de cianato; resinas de cianato y resinas bismaleimidadas, y resinas epoxi y resinas de isocianato. Dichas mezclas de resina deben tener solubilidad mutua a la temperatura de mezcla en suspensión; no deben reaccionar sustancialmente a la mezcla en suspensión ni a la temperatura de mezcla; y donde cualquiera de los componentes
15 son sólidos, esos componentes no deben estar presentes en una cantidad perceptiblemente por encima de la solubilidad a la temperatura de almacenamiento de ese componente, ni a tal grado como para elevar la temperatura de transición del cristal del sistema de resina sin curar a niveles inaceptables.

20 **[0052]** Los monómeros reactivos del componente de la fase líquida de pueden ser co-reativos en cuanto a que no reaccionan uno con el otro, pero reaccionan al curado entre ellos u otros componentes del sistema, o pueden ser curados por reacción cruzada, en cuanto a que reaccionan uno con el otro al alcanzar la temperatura de curado. Los monómeros reactivos del componente líquido del monómero, sin embargo, no deben reaccionar a cualquier grado sustancial durante el proceso de
25 mezcla en suspensión, o podrían provocar un avance prematuro de la resina.

[0053] Los modificadores como los 2,2'-dialilbisfenoles y los 2,2'-dipropenilbisfenoles, o como el alilfenoxi, el propenilfenoxi, el ali-fenil y los modificadores oligoméricos de terminación propenil-fenil pueden estar integrados en el componente líquido del monómero.

30 **[0054]** Otros componentes también pueden ser agregados al componente líquido de monómero. Donde dichos otros modificadores son sólidos, como es el caso con algunos de los modificadores oligoméricos, la cantidad contenida en la fase líquida debe ser tal que la solubilidad de la temperatura de almacenamiento del modificador no sea excedida perceptiblemente.

35 **[0055]** La expresión "sólido compatible en suspensión" se refiere a un monómero o un oligómero sólido reactivo o a un endurecedor termoplástico. Si el termoplástico es soluble, será soluble a una temperatura mayor que la temperatura de mezcla en

suspensión, pero no a la misma temperatura de mezcla en suspensión. De manera alternativa, el termoplástico puede ser sustancialmente soluble a la temperatura de mezcla en suspensión, pero el proceso en suspensión puede llevarse a cabo a lo largo del tiempo para que sólo una mínima cantidad de termoplástico se disuelva. En cualquier caso, el termoplástico debe disolverse a las temperaturas de mezclado en suspensión.

[0056] Si el sólido compatible en suspensión es un monómero o un oligómero reactivo tendrá un peso molecular mayor a 250 Daltons y tendrá preferiblemente la misma funcionalidad reactiva que la mayoría de los monómeros químicos reactivos en el sistema de resina final. El sólido compatible en suspensión también será química y físicamente compatible con el comonómero líquido en el sentido aquí especificado.

[0057] La expresión "temperatura del proceso de mezcla en suspensión" se refiere a cualquier temperatura a la que se pueda mezclar y mantener el deseado componente de la fase sólida en la fase sustancialmente sólida. Esta temperatura puede ser de entre 70° F hasta 280° F, preferiblemente de entre 120° F a aproximadamente 200° F, y más preferiblemente entre aproximadamente 140° F y 160° F.

[0058] La expresión "temperatura del proceso de mezclado" se refiere a cualquier temperatura a la que se pueda mezclar y mantener sustancialmente una única fase líquida de la mezcla de resina y puede ser de manera similar desde 70° F hasta 280° F, preferiblemente de 120° F a 200° F aproximadamente, y más preferiblemente entre aproximadamente 140° F y 160° F.

[0059] Es deseable que los monómeros reactivos no reaccionen con cualquier grado sustancial de temperatura en el proceso de mezcla en suspensión o de temperatura del proceso de mezclado.

[0060] El término "resina epoxi" se refiere a resinas epoxi que tienen funcionalidades de las que dos o más son apropiadas. Los ejemplos de resinas epoxi líquidas están contenidos en muchas referencias, como el tratado *Handbook of Epoxy Resins* de Lee and Neville, McGraw-Hill, y *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, May, Ed., Marcel Dekker, ©1973. Incluidos entre estos sistemas líquidos existen muchas de las resinas DGEBA y DGEBF, las resinas fenólicas basadas en un peso molecular menor y las resinas cresol novolacas, y las resinas triglicidilas de aminofenol. Las mezclas de estas resinas epoxi líquidas y en menores cantidades de resinas sólidas de epoxi como por ejemplo la de tetraglicidilo metilenedianilino (TGMDA) u otras resinas sólidas de epoxi también pueden ser útiles. En este caso, la cantidad de resina epoxi sólida debería ser tal que ni la solubilidad de la temperatura de almacenaje del epoxi sólido en los monómeros líquidos restantes sea excedida perceptiblemente, ni se eleve la

temperatura de transición del cristal del sistema de resina sin curar hasta un valor inaceptablemente alto.

[0061] También pueden utilizarse las mezclas de resinas epoxi y los agentes de curado de epoxi que son solubles en el epoxi y no reaccionan o reaccionan levemente a la temperatura en suspensión. Ejemplos de tales sistemas son aquellos que contienen una o más de las diversas resinas epoxi glicidilo-funcionales, y agentes de curado de amino aromático como el diaminodifenilmetano, el di-aminodifenilsulfido, el diaminodifeniloxido, y la diaminodifenilsulfona, especialmente el último. Sin embargo, como algunos de estos aminos aromáticos son sólidos, la misma limitación se les aplica a ellos como se aplica a las mezclas que contienen epoxi sólidos: la cantidad del agente de curado sólido disuelto en el componente líquido de monómero debería ser tal que la solubilidad de la temperatura de almacenamiento del agente de curado disuelto en los componentes líquidos del monómero restante no se exceda, y que la temperatura de transición del cristal del sistema de resina sin curar no aumente a valores inaceptables.

[0062] La expresión "proceso de mezcla en suspensión" se refiere a un proceso de mezcla en suspensión bajo una variedad de condiciones. Preferiblemente, el sólido compatible en suspensión está molido finamente mediante métodos convencionales y dispersado en los componentes adicionales de resina mediante medios de dispersión apropiados. Por ejemplo, el sólido puede estar molido en partículas finas en un molino de chorro como se publica en la Patente Estadounidense núm. 4.607.069. Más preferiblemente, el sólido está molido en partículas de un tamaño menor a 50µm, preferiblemente menor a 40µm, y más preferiblemente menor a 20µm donde más del 90% de las partículas son de menor tamaño que el tamaño de partícula deseado. La resina fina puede entonces dispersarse, utilizando por ejemplo un mezclador de alto cizallamiento, a temperaturas en un rango por debajo de la temperatura ambiente hasta unos 200° C dependiendo de la reactividad y viscosidad de los componentes líquidos del monómero.

[0063] De manera alternativa, el sólido compatible en suspensión puede añadirse al monómero líquido en pequeñas partículas de entre 50 µm, y 3 µm de tamaño, con una reducción adicional del tamaño obtenida mediante el uso de un mezclador de alto cizallamiento. Un aparato apropiado para dicha reducción de tamaño mediante el alto cizallamiento como los mezcladores *ULTRA-TURRAX®* obtenibles en IKA-Maschinenbau Janke and Kunke, GMBH and Co. KG., D-7812 Bad Kruzingen 2, Federal Republic of Germany. Dichos mezcladores de alto cizallamiento generan un calor considerable, y por lo tanto se necesita a menudo refrigeración para prevenir

que la temperatura de mezcla en suspensión aumente tanto como para que el sólido se disuelva en monómeros líquidos o que ocurra una reacción prematura.

[0064] Un medio adicional de mezclado en suspensión es posible cuando el componente sólido tiene una solubilidad relativamente excesiva en monómeros líquidos y no tiende a formar soluciones sobresaturadas, consiste en fundir el monómero sólido en un recipiente separado y añadirlo a los monómeros líquidos mientras se enfría bajo el alto cizallamiento. Con algunos sistemas, incluso sería posible fundir todos los componentes juntos y enfriarlos mientras se mezclan bajo el alto cizallamiento. Este método no es apropiado, sin embargo, cuando puede producirse sobresaturación, debido a que el sistema de resina curable por calor resultante es en su mayoría metaestable y puede alterar su morfología de una manera impredecible debido a la cristalización de los componentes sobresaturados. La temperatura del monómero líquido que utiliza esta técnica, debe estar por debajo de la temperatura de solidificación del sólido compatible en suspensión cuando cesa el mezclado, y en dichos casos, la "temperatura de mezcla en suspensión" es esta última temperatura.

[0065] En cualquier caso, siguiendo el proceso de mezcla en suspensión, el sistema de resina resultante consiste en una fase continua que contiene el/los monómero(s) líquido(s) y una fase discontinua (sólida) que contiene una porción mayor del sólido compatible en suspensión en forma de partículas que tienen un tamaño medio donde más del 90% en peso son menos de 50 μm aproximadamente, preferiblemente menos de 40 μm , y en particular, menos de 20 μm . El tamaño de la partícula de la fase discontinua puede variar de un sistema a otro, pero es importante en el caso de las resinas preimpregnadas que el tamaño medio de la partícula sea menor a la distancia entre los hilos o filamentos de las fibras adyacentes.

[0066] El término "termoplásticos" se refiere a los termoplásticos de ingeniería preferidos como los poliamidas, los polieterimidias, poliesteramidias, polisulfidas, polisulfonas, óxidos de polifenileno, polietersulfonas, polietercetonas, polieteretercetonas, polietercetonacetonas, policetonasulfonas, poliamidas, poliésteres y polímeros similares. Dichos termoplásticos tienen preferiblemente unas temperaturas de transición del cristal mayores a 150° C.

[0067] Los siguientes ejemplos no limitantes son ilustrativos de la presente invención y no deben entenderse como limitadores del alcance de la invención de ninguna manera.

EJEMPLO 1

[0068] El experimento que sigue evaluó la cantidad de cristales que se formaron reemplazando el dialil éter de bisfenol A de la presente invención por el 2,2'-dialil bisfenol A tradicional mezclado con bis(propenilfenoxi) éter de un radical sustancialmente aromático y mezclándolo en suspensión en una resina de bismaleimida de partículas como el MDA-BMI en polvo.

[0069] Una primera formulación de una técnica previa de formulación de resina fue elaborada agregando 50 gramos de 2,2'-dialil bisfenol A a 26,7°C (80°F). Después, 50 gramos de 4,4'-(2-propenilfenoxi) benzofenona (TM123) se precalentó a 76,8°C (170°F) y se mezcló con la resina. La temperatura de la mezcla de resina líquida resultante fue aumentada a 93,3°C (200°F). Después, 100 gramos de partículas de bismaleimida (MDA-BMI) se mezclaron en suspensión con la mezcla líquida de resina. La mezcla de resina en suspensión resultante fue enfriada a temperatura ambiente.

[0070] Una segunda formulación de la presente invención se elaboró agregando 50 gramos de dialil éter de bisfenol A a 26,7°C (80°F). Después, 50 gramos de 4,4'-(2-propenilfenoxi) benzofenona (TM123) se precalentó a 76,7°C (170°F) y se mezcló con la resina. La temperatura de la mezcla de resina líquida resultante aumentó a 93,3°C (200°F). Después, 100 gramos de MDA-BMI se mezclaron en suspensión con la mezcla de resina líquida. La mezcla de resina en suspensión resultante fue enfriada a temperatura ambiente.

[0071] Tres pruebas fueron realizadas a estas dos mezclas de resina en suspensión para evaluar la formación de cristalización. Primero, las resinas permanecieron a temperatura ambiente sin mezclar durante 1-2 semanas. En segundo lugar, se añadieron las mezclas de la resina con cristales de 4,4'-(2-propenilfenoxi) benzofenona (TM123) y permanecieron a temperatura ambiente sin mezclar durante 1-2 semanas. Y por último, las mezclas de resina fueron calentadas a 71,1°C (160°F) sin mezclar durante 2-3 horas.

[0072] Las tres evaluaciones del agente de curado 2,2'-dialil bisfenol A mostraron visualmente una gran cantidad de cristalización de la resina. Esto eliminaría la adherencia del preimpregnado.

[0073] Las tres evaluaciones del agente de curado de dialil éter de bisfenol A mostraron visualmente que no hubo formación de cristal frente a la inaceptable cantidad de formación de cristal usando el agente de curado 2,2'-dialil bisfenol A. La única diferencia fue reemplazar el agente de curado dialil éter de bisfenol A por el agente de curado 2,2'-dialil bisfenol A.

[0074] Las evaluaciones indicaron que el uso de dialil éter de bisfenol A como el agente de curado previene la cristalización y es preferible usarlo con benzofenona 4,4'-(2-propenilfenoxi) (TM123), en vez de con un agente de curado 2,2'-dialil bisfenol A.

5

EJEMPLO 2

[0075] La viscosidad y la adherencia del preimpregnado elaborado utilizando un sistema de la técnica anterior, una versión modificada de un sistema de la técnica anterior y la presente invención fueron evaluados para comparar la viscosidad y la adherencia de un preimpregnado final elaborado con cada uno de los sistemas.

10

[0076] Una primera formulación se elaboró basada en el sistema de la técnica previa agregando 74,87 gramos de 2,2'-dialil bisfenol A (Matrimid 5292B comercializado por Huntsman) a 87,8°C (190°F) en un recipiente de mezclado de aluminio. Después, 0,6 gramos de 1,4-naftoquinona fueron mezclados con la resina. Después, 224,53 gramos de 4,4'-(2-propenilfenoxi) benzofenona (TM123) fueron mezclados con la resina. La resina era 100% homogénea y disuelta. La resina se enfrió a temperatura ambiente.

15

[0077] La viscosidad se midió a temperatura ambiente (27° C) en la resina sin curar utilizando un reómetro ARES-3 con las siguientes características, una placa paralela, placas de 25 mm de diámetro, 0,5 mm de espacio, frecuencia de 10 rad/s. presión del 50% y 10 minutos de tiempo. La viscosidad a temperatura ambiente era de 10.000 PaS (100.000 poise).

20

[0078] La resina fue almacenada a temperatura ambiente durante 2 semanas para evaluar la estabilidad de la adherencia. Se identificaron visualmente sin aumentar algunos cristales opacos ya que eran del orden de aproximadamente 1mm. La cristalización de la resina sobre la superficie redujo la adherencia significativamente.

25

[0079] Una segunda formulación se llevó a cabo modificando el sistema de resina de la técnica anterior agregando 149,7 gramos de 2,2'-dialilo bisfenol A (Matrimid 5292B) a 87,8°C (190°F) en un recipiente de mezclado de aluminio. Después, 0,6 gramos de 1,4-naftoquinona fueron mezclados con la resina. Después, 149,7 gramos de 4,4'-(2-propenilfenoxi) benzofenona (TM123) fueron mezclados con la resina. La resina era 100% homogénea y disuelta. La resina se enfrió a temperatura ambiente. La viscosidad a temperatura ambiente era de 1.000 PaS (10.000 poise) como al medirla arriba.

30

[0080] La resina fue almacenada a temperatura ambiente durante 2 semanas para evaluar la estabilidad de la adherencia. La cristalización se valoró de nuevo visualmente y los cristales de aproximadamente 1mm fueron aglomerados a tal

35

extensión que la cristalización cubrió completamente la superficie expuesta de la resina. La extensión de la cristalización redujo la adherencia a un nivel inutilizable.

[0081] Una tercera formulación se llevó a cabo basada en la presente invención agregando 74,87 gramos de dialil éter de bisfenol A (Matrimid 2292) a 87,8°C (190° F) en un recipiente de mezclado de aluminio. Después, 0,6 gramos de 1,4-naftoquinona fueron mezclados con la resina. Después, 224,53 gramos de 4,4'-(2-propenilfenoxi) benzofenona (TM123) fueron mezclados con la resina. La resina era 100% homogénea y disuelta. La resina se enfrió a temperatura ambiente.

[0082] La viscosidad se midió a temperatura ambiente (27° C) en la resina sin curar. La viscosidad a temperatura ambiente era de 61,5 PaS (615 poise) como se ha medido arriba.

[0083] La resina fue almacenada a temperatura ambiente durante 2 semanas para evaluar la estabilidad de la adherencia. La cristalización fue valorada de nuevo visualmente sin prácticamente ninguna cristalización observada. La adherencia era estable y prácticamente no había cambiado en dos semanas.

[0084] Por lo tanto, mientras la modificación de la resina de bismaleimida de la técnica anterior agregando simplemente más 2,2'-dialilo bisfenol A sí que redujo aún más la viscosidad de la composición de resina resultante, la adición de hecho dañó aún más la adherencia debido a que la cristalización hizo inutilizable la resina. En cambio, la resina de la presente invención no sólo redujo significativamente la viscosidad de la composición de la resina, sino que también proporcionó una adherencia óptima.

EJEMPLO 3

[0085] Con la temperatura elevada, se realizaron pruebas de durabilidad térmica en compuestos basados en la presente invención así como en el sistema de la técnica anterior para demostrar que además de que la adherencia y la viscosidad de la presente invención son superiores al sistema de la técnica anterior, no hay pérdida en la función de la durabilidad térmica.

[0086] Una primera formulación comparativa se llevó a cabo basada en la técnica anterior agregando 134,7 gramos de resina 2,2'-dialil bisfenol A (Matrimid 2292) a 87,8°C (190° F) en un recipiente de mezclado de aluminio. Después, se mezclaron 1,2 gramos de 1,4-naftoquinona con la resina. Después, 404,1 gramos de 4,4'-(2-propenilfenoxi) benzofenona (TM123) fueron mezclados con la resina. La resina era 100% homogénea y disuelta en esta etapa. Después, 660 gramos de una partícula BMI de 20 µm de tamaño (el 90% de las partículas tienen un tamaño menor a 20µm)

fue mezclada en suspensión con la resina. La resina se enfrió a temperatura ambiente.

[0087] El sistema de resina final fue revestido de papel antiadhesivo cubierto de silicona y utilizado para preparar un preimpregnado de carbono/grafito.

5 **[0088]** Una lamina se elaboró uniendo 8 capas de este preimpregnado. Fue curado utilizando un autoclave con 5.860,5 hPa (85psi) a 190,6°C (375° F) durante 6 horas. Un postcurado fijo se completó a 226,7°C (440° F) en un horno durante 6 horas.

10 **[0089]** La lamina se cortó en muestras de 4"x4" y se puso en un horno a 232,2°C (450° F) durante 4000 horas. La muestra fue pesada antes y después del envejecimiento después de varios periodos de tiempo durante el envejecimiento para determinar la pérdida de peso. El porcentaje de pérdida de peso fue de 2,0% tras 4000 horas.

15 **[0090]** Una segunda formulación comparativa se llevó a cabo en la presente invención agregando 134,7 gramos de resina de dialil éter de bisfenol A (Matrimid 5292B) a 87,8°C (190°F) en un recipiente de mezclado de aluminio. Después, 1,2 gramos de 1,4-naftoquinona fueron mezclados con la resina. Después, 404,1 gramos de 4,4'-(2-propenilfenoxi) benzofenona (TM123) fueron mezclados con la resina. La resina era 100% homogénea y disuelta en esta etapa. Después, 660 gramos de una partícula de BMI de 20 µm de tamaño. (el 90% de partículas tienen un tamaño menor a 20µm) fue mezclada en suspensión con la resina. La resina se enfrió a temperatura ambiente de 27°C.

20 **[0091]** El sistema de resina final fue revestido de papel antiadhesivo cubierto de silicona y utilizado para preparar un preimpregnado de carbono/grafito.

25 **[0092]** Una lamina se elaboró uniendo 8 capas de este preimpregnado. Fue curado utilizando un autoclave con 5.860 hPa (85 psi) a 190,6°C (375° F) durante 6 horas. Una postcura fija se completó a 226,7°C (440° F) en un horno durante 6 horas.

30 **[0093]** La lamina se cortó en muestras de 4"x4" y se puso en un horno a 232,2°C (450° F) durante 4000 horas. La muestra fue pesada antes y después del envejecimiento después de varios periodos de tiempo durante el envejecimiento para determinar la pérdida de peso. El porcentaje de pérdida de peso fue 1,9%.

[0094] La pérdida de peso de la Primera Formulación y de la Segunda Formulación en varios momentos durante el test de envejecimiento se muestra en la Tabla A abajo.

[0095] La viscosidad de la Primera Formulación y de la Segunda Formulación a temperatura ambiente se muestra en la Tabla B.

Tabla A

Envejecimiento a 450°F

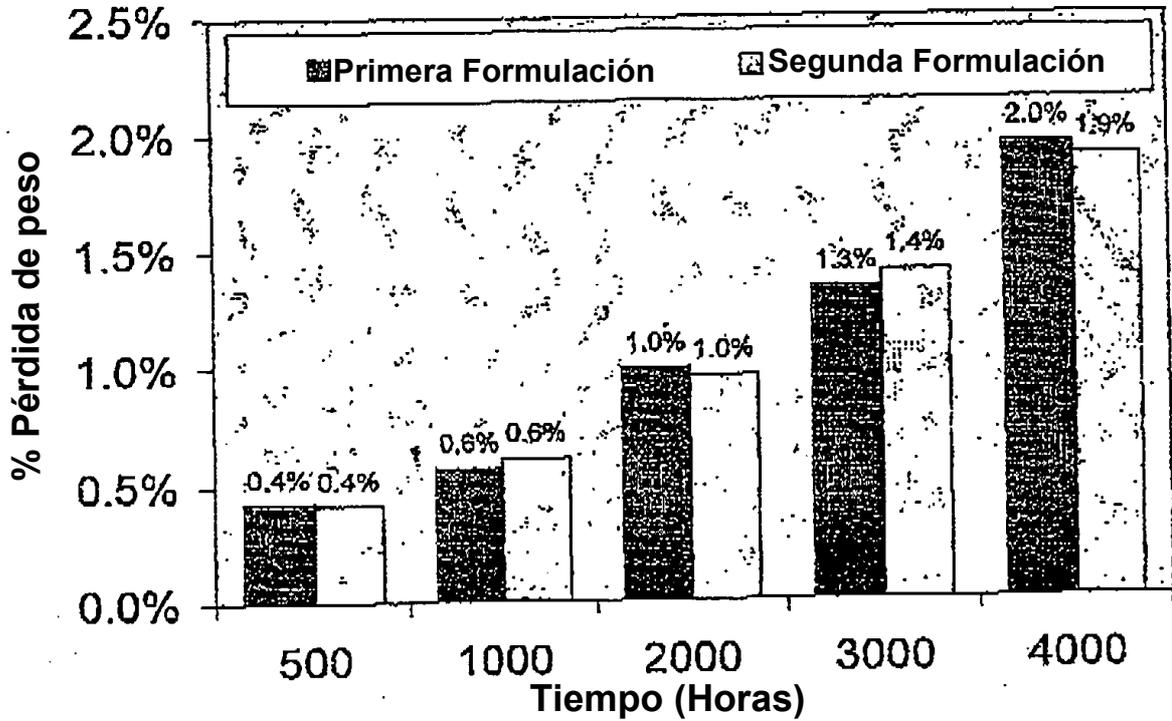


Tabla B

Componentes	Primera Formulación	Segunda Formulación
Matrimid 5292B	11,25	0
Matrimid 2292	0	11,25
TM123	33,75	33,75
NQ	0,1	0,1
BMI-H	0	0
Viscosidad (Pas)	10000	6,15

REIVINDICACIONES

1. Un sistema termoendurecible de resina de bismaleimida, comprendiendo una fase líquida y una fase sólida; la fase líquida comprendiendo un dialil éter de un radical libre aromático y un bis(alquilfenoxi) éter de un radical aromático; y la fase sólida comprendiendo una bismaleimida aromática como una partícula en suspensión con la fase líquida.
- 5
2. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, en el que la bismaleimida, el dialil éter de un radical aromático, y el bis(alquilfenoxi) éter de un radical aromático son monómeros.
- 10
3. El sistema de resina termoendurecible de la reivindicación 1, en el que el bis(alquilfenoxi) éter de un radical aromático es 4,4'-(2-propenil fenoxi) benzofenona.
- 15
4. El sistema de resina termoendurecible de la reivindicación 1, en el que el dialil éter de un radical aromático es dialil éter de bisfenol A.
5. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, comprendiendo también un termoplástico.
- 20
6. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, en el que la bismaleimida aromática es una bismaleimida que incorpora 4,4'-metilendianilina.
- 25
7. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, en el que la bismaleimida aromática es una bismaleimida de diamina de tolueno.
8. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, en el que la temperatura de mezcla en suspensión es de entre 60°C (140°F) y 82,2°C (180°F)
- 30
9. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, en el que el 90% en peso hasta aproximadamente el 100% en peso de la fase sólida de la bismaleimida aromática tiene una partícula de 40µ de tamaño o menor.
- 35

10. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, en el que el 90% en peso hasta aproximadamente el 100% en peso de la fase sólida de la bismaleimida aromática tiene una partícula de 20µ de tamaño o menor.

5

11. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, comprendiendo también un inhibidor de radicales libres.

12. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 11, en el que el inhibidor es 1,2-naftoquinona.

13. El sistema termoendurecible de resina de bismaleimida de la reivindicación 1, comprendiendo del 2% en peso al 30% en peso del dialil éter de un radical aromático; del 15% en peso al 60% en peso de bis(alquifenoxi) éter de un radical aromático; y del 20% en peso al 80% en peso de la bismaleimida aromática.

14. La resina termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 13, comprendiendo también del 0,5% al 20% en peso de un termoplástico disuelto o sin disolver.

15. El sistema termoendurecible de resina de acuerdo con la reivindicación 13, también **caracterizado por** al menos una de las características de la (a) a la (c):

(a) comprende modificadores del 30% en peso o menor.

(b) el bis(propenilfenoxi) éter del radical aromático de la técnica es 4,4'-(2-alquifenoxi) benzofenona.

(c) comprende un inhibidor de radicales libres.

25