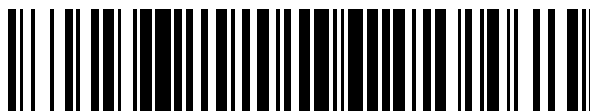


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 605**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01)
C08G 59/06 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
C08K 5/357 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10742792 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2459619**

54 Título: **Composiciones con resistencia al impacto modificada**

30 Prioridad:

29.07.2009 DE 102009028099

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

16.10.2013

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

KREILING, STEFAN;
TADEN, ANDREAS;
SCHÖNFELD, RAINER;
MAI, CLAUDIA;
KUX, MICHAEL y
KÜSTER, HARALD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 425 605 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 con resistencia al impacto modificada

5 La presente invención se refiere a una composición polimerizable que lleva al menos un compuesto de benzoxazina y ciertos compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano. Otros objetos de la presente invención son adhesivos, masillas o recubrimientos que comprenden la composición polimerizable de la presente invención, así como productos de polimerización de dicha composición.

10 Los sistemas basados en resinas epoxi se utilizan con éxito desde hace mucho tiempo en la industria aeronáutica, automovilística o electrónica como adhesivos, masillas o recubrimientos de superficies o como sistemas resínicos con diversos materiales para elaborar composites.

15 Los sistemas resínicos basados en benzoxazina tienen en general una elevada temperatura de transición vítrea y una gran resistencia mecánica. Además dichos materiales se caracterizan por sus buenas propiedades eléctricas y su efectiva protección contra el fuego.

20 En general se considera que las propiedades materiales de los sistemas resínicos basados en benzoxazina pueden mejorarse otros componentes de resina. En este sentido las patentes US 4607091, 5021484 y 5200452 revelan mezclas de resinas epoxi y resinas de benzoxazina. La adición de resinas epoxi reduce claramente la viscosidad de la mezcla respectiva y por tanto mejora su procesabilidad.

25 Un inconveniente general de los sistemas resínicos basados en benzoxazina son sus propiedades de fractura mecánica. Una vez endurecidos los materiales suelen ser muy frágiles y para la mayoría de aplicaciones requieren la adición de promotores de tenacidad para modificar la resistencia al impacto.

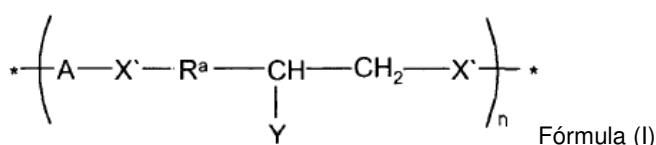
30 Los sistemas resínicos basados en benzoxazina modificados para mejorar su resistencia al impacto son conocidos del estado técnico. Así, la patente US 7157509 describe composiciones termoendurecibles basadas en benzoxazina que llevan copolímeros de acrilonitrilo-butadieno como promotores de tenacidad. Dichos copolímeros tienen grupos amino secundarios terminales.

35 La solicitud de patente internacional WO 2007/064801 revela una composición endurecible que comprende sistemas resínicos basados en benzoxazina y ciertos aductos como promotores de tenacidad. Dichos aductos se preparan en dos etapas. En una primera etapa tiene lugar la reacción de un primer compuesto hidroxilado con un compuesto que lleva grupos isocianato y un compuesto fenólico, formándose un producto que contiene grupos uretano. En una segunda etapa el producto de reacción uretanado se hace reaccionar con compuestos epoxidados, obteniéndose los aductos arriba citados como promotores de tenacidad. Desde el punto de vista de los costes y de la eficiencia, el proceso de preparación de los promotores de tenacidad mediante la reacción en dos etapas revelado en la patente WO 2007/064801 debe considerarse mejorable. Además, por consideraciones ecológicas, es mejor evitar el uso de isocianatos en la preparación de los promotores de tenacidad.

40 Por consiguiente el objeto de la presente invención era la preparación de una composición polimerizable, basada en benzoxazina, que al menos contuviera un promotor de tenacidad y que pudiera obtenerse mediante un proceso sencillo y económico a partir de materias primas fácilmente disponibles, sin emplear isocianatos, de manera que la composición polimerizable, una vez endurecida, presentara mejores características de fractura mecánica respecto al estado técnico.

45 Sorprendentemente se encontró que la resistencia al impacto de las composiciones polimerizables que contienen al menos un compuesto de benzoxazina se puede modificar eficazmente mediante la adición de ciertos compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano, como promotores de tenacidad, de manera que las composiciones polimerizables endurecidas presenten muy buenas propiedades de fractura mecánica.

50 Por tanto un primer objeto de la presente invención es una composición polimerizable que comprende
 55 i) al menos un compuesto de benzoxazina y
 ii) al menos un compuesto oligómero o polímero de poliéter, exento de grupos uretano, que incluya uno o más elementos estructurales de la fórmula general (I),



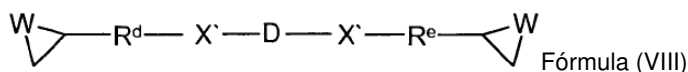
60 donde n es un número de 5 hasta 10000, cada radical R^a en cada unidad repetida representa con independencia de los demás un grupo conector divalente que comprende 1 hasta 100 átomos de C, cada radical X' en cada unidad repetida se escoge con independencia de los demás entre -O-, -S-, -NH- o un grupo carboxilo de la

fórmula general $-(C=O)O-$, de modo que el átomo de C del grupo carboxilo siempre está unido con el radical A, cada radical Y en cada unidad repetida se elige con independencia de los demás entre $-OH$, $-SH$ y $-NH_2$ y cada radical A en cada unidad repetida se elige con independencia de los demás entre K o L, donde K representa un radical divalente de compuestos aromáticos dihidroxilados después de eliminar ambos grupos hidroxilo y L un radical divalente de poliéteres después de eliminar dos grupos hidroxilo terminales, con la condición de que, respecto al número total de todos los radicales A en el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano, 20 hasta 80% de todos los radicales A representen K y 20 hasta 80% de todos los radicales A representen L.

Otro objeto de la presente invención es una composición polimerizable que comprende

- i) al menos un compuesto de benzoxazina y
- ii) al menos un compuesto oligómero o polímero de poliéter, exento de grupos uretano, obtenible por reacción de al menos un componente A con al menos un componente B, eligiendo el componente A del grupo formado por

(A-1) compuestos aromáticos con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol aromáticos y
 (A-2) poliéteres con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol terminales y el componente B del grupo formado por
 (B-1) poliéteres con al menos dos grupos oxirano, aziridino o tirano terminales y
 (B-2) compuestos aromáticos de la fórmula general (VIII)



donde cada radical R^d y R^e , independientemente entre sí, representa un grupo conector divalente que comprende 1 hasta 100 átomos de C, cada radical X' se elige, independientemente de los demás, entre $-O-$, $-S-$, $-NH-$ o un grupo carboxilo de la fórmula general $-(C=O)O-$, de manera que el átomo de C del grupo carboxilo siempre está unido con el radical D, W se elige entre $-O-$, $-S-$ o $-NH-$ y el radical D comprende al menos un grupo aromático, con la condición de descartar la reacción exclusiva de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-1) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-2) y la reacción exclusiva de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-2) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-1).

Las composiciones polimerizables de la presente invención son especialmente apropiadas para elaborar adhesivos, masillas o productos de recubrimiento, y también para fabricar composites que incluyan una capa o un haz de fibras, como por ejemplo fibras de carbono.

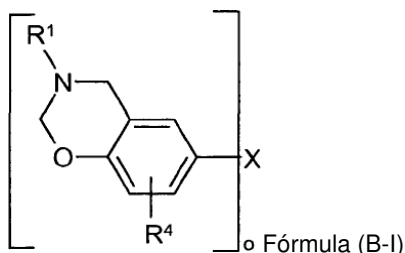
Por tanto los adhesivos, las masillas o los productos de recubrimiento que comprenden la composición polimerizable de la presente invención también son objeto de la misma, así como el producto de polimerización de la respectiva composición de la presente invención, el cual puede estar en contacto con una capa o un haz de fibras, como por ejemplo fibras de carbono.

Otro objeto de la presente invención es el uso de uno o más de los antedichos compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano como modificadores de tenacidad para un producto de polimerización que contenga al menos un compuesto polimerizable de benzoxazina en forma polimerizada.

El compuesto de benzoxazina de la presente invención es un monómero, oligómero o polímero que lleva al menos un grupo benzoxazino. Los monómeros preferidos pueden incluir hasta cuatro grupos benzoxazino, pudiéndose emplear como compuesto de benzoxazina tanto monómeros individuales como mezclas de dos o más de ellos.

A continuación se enumeran algunos compuestos polimerizables de benzoxazina que comprenden hasta cuatro grupos benzoxazino.

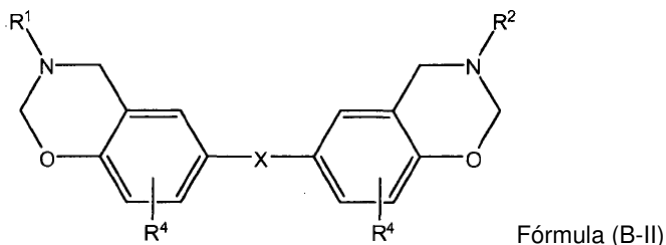
Los compuestos de benzoxazina adecuados corresponden preferiblemente a la fórmula (B-I),



donde o es un número entero entre 1 y 4, X se elige del grupo formado por alquilo (para o = 1), alquileno (para o = 2 hasta 4), oxígeno (para o = 2), tiol (para o = 1), azufre (para o = 2), sulfóxido (para o = 2), sulfona (para o = 2) y un

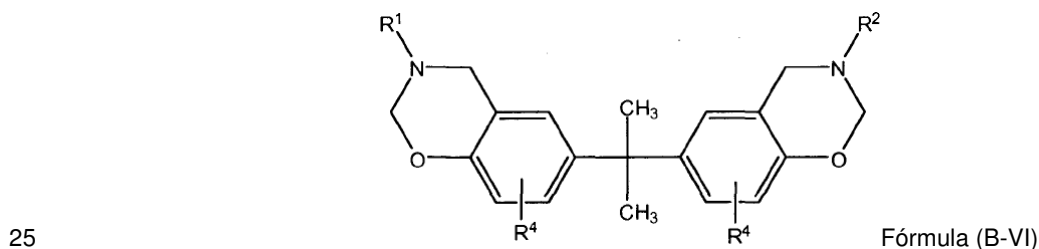
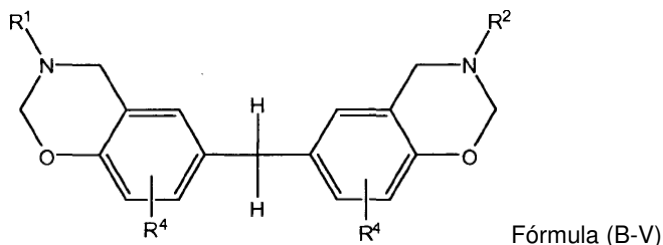
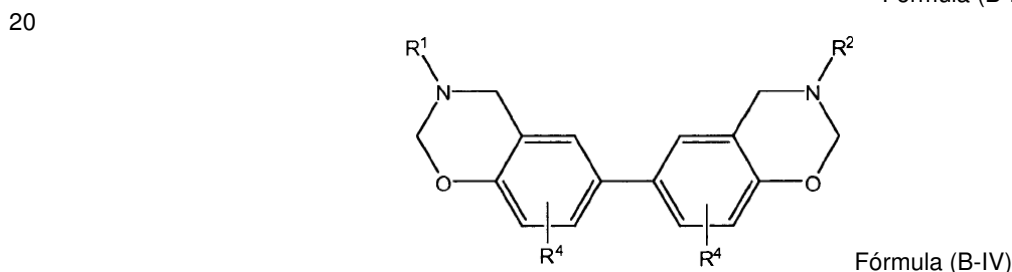
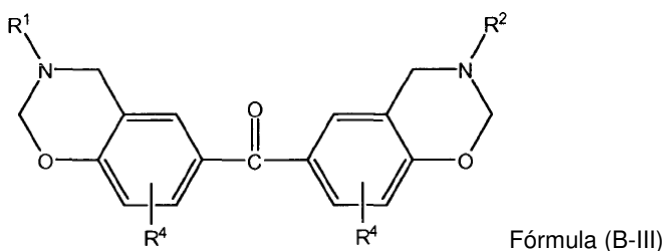
enlace covalente directo (para $o = 2$), R^1 se elige del grupo formado por hidrógeno, alquilo, alqueno y arilo, y R^4 del grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno, o R^4 es un radical divalente que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.

5 Las estructuras especialmente preferidas de la fórmula (B-I) están representadas por la fórmula (B-II),



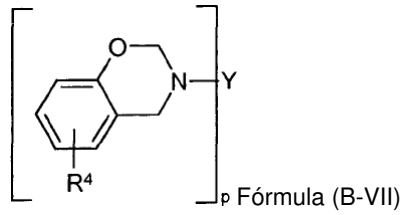
10 donde X se escoge del grupo constituido por CH_2 , $C(CH_3)_2$, $C=O$, O , S , $S=O$, $O=S=O$ y un enlace covalente directo, R^1 y R^2 son iguales o distintos y se escogen respectivamente del grupo formado por hidrógeno, alquilo, sobre todo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo o i-butilo, alqueno, especialmente alilo, y arilo, y los sustituyentes R^4 son iguales o distintos y se escogen respectivamente del grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno, o bien R^4 es respectivamente un radical divalente que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.

15 Son compuestos preferidos de benzoxazina según la fórmula (B-II), por ejemplo, los compuestos de benzoxazina según las fórmulas (B-III) hasta (B-VI),



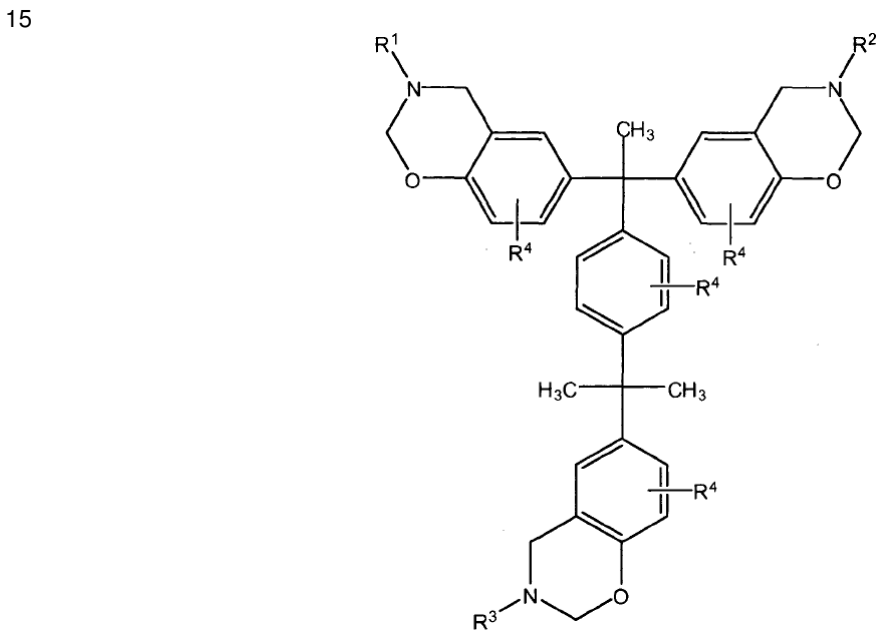
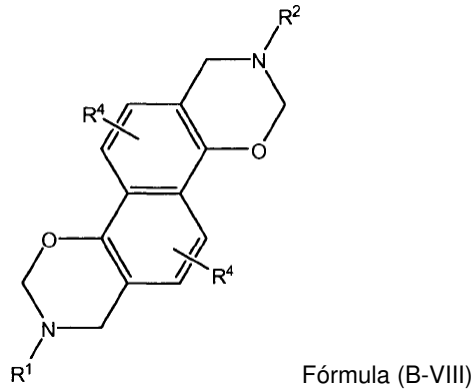
25 donde R^1 , R^2 y R^4 son como se han definido en la fórmula (B-I) y/o (B-II).

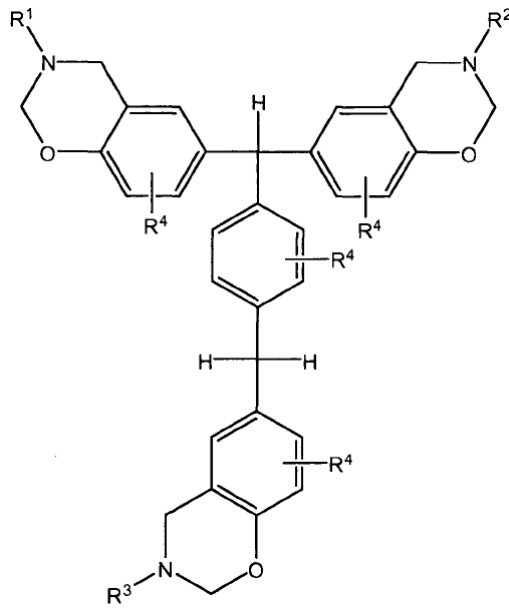
También son compuestos preferidos de benzoxazina los compuestos de la fórmula general (B-VII),



5 donde $p = 2$ e Y se escoge del grupo constituido por bifenilo, difenilmetano, difenilisopropano, difenilsulfuro, difenilsulfóxido, difenilsulfona, difenilcetona, y R^4 se elige del grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R^4 es un radical divalente que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.

10 Asimismo son compuestos preferidos de benzoxazina los compuestos de la fórmula general (B-VIII) hasta (B-X),

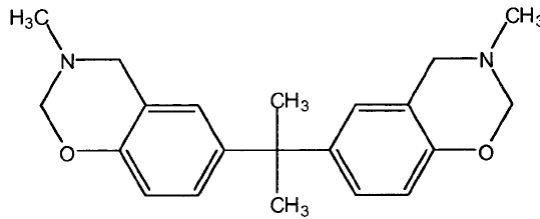




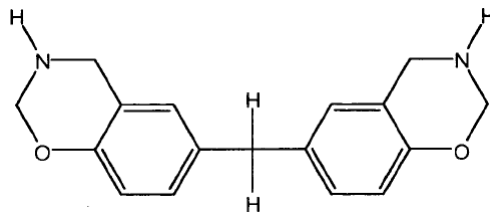
Fórmula (B-X)

donde R^1 , R^2 y R^4 son como se han definido en la fórmula (B-I) y/o (B-II) y R^3 como R^1 o R^2 .

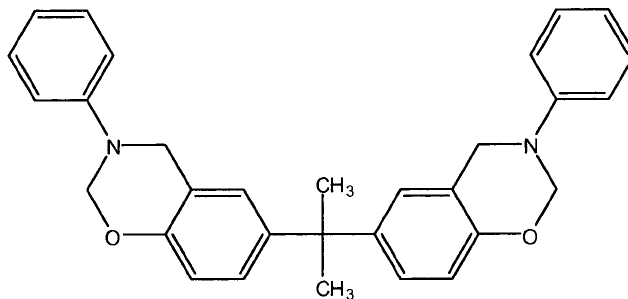
5 Por ejemplo, son compuestos adecuados de benzoxazina según la presente invención los siguientes compuestos:



Fórmula (B-XI)



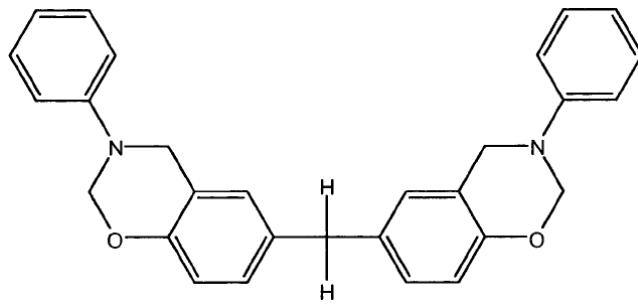
Fórmula (B-XII)



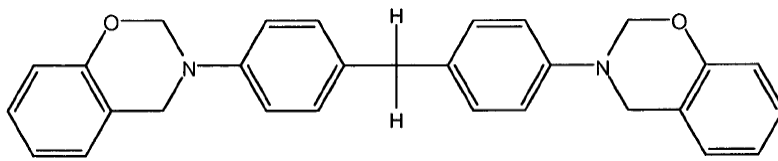
Fórmula (B-XIII)

10

15

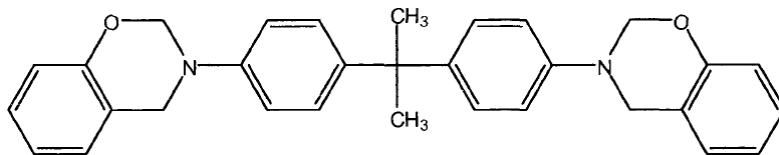


Fórmula (B-XIV)

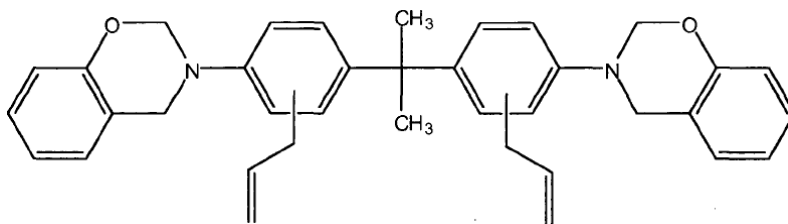


Fórmula (B-XV)

5

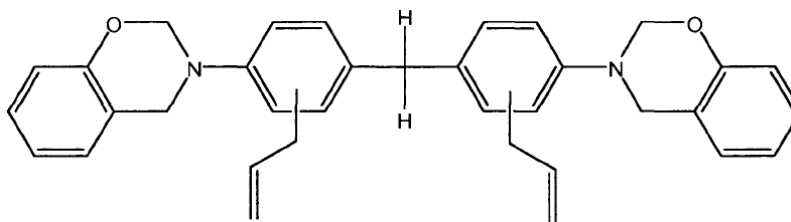


Fórmula (B-XVI)



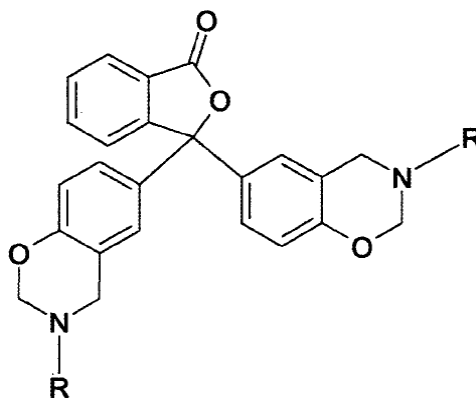
Fórmula (B-XVII)

10



Fórmula (B-XVIII)

15 Otro compuesto de benzoxazina utilizable en el marco de la presente invención se escoge entre compuestos de la fórmula (B-XIX),



Fórmula (B-XIX)

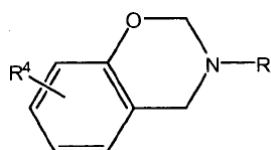
donde cada R de la fórmula (XIX) se escoge independientemente de los demás entre alilo, arilo, alquilo C1-C8 y cicloalquilo C3-C8.

5 Los grupos antedichos pueden estar sustituidos o sin sustituir, eligiendo sustituyentes adecuados, por ejemplo, entre amino, alilo y alquilo C1-C8.

Preferiblemente todos los radicales R de la fórmula (XIX) son idénticos y representan sobre todo un grupo fenilo.

10 Los compuestos de benzoxazina adecuados conforme a la presente invención son tanto monofuncionales como multifuncionales. Como compuestos de benzoxazina monofuncionales deben entenderse aquellos que solo tienen un grupo benzoxazino, mientras que los compuestos de benzoxazina multifuncionales comprenden más de un grupo benzoxazino y preferiblemente hasta cuatro grupos benzoxazino.

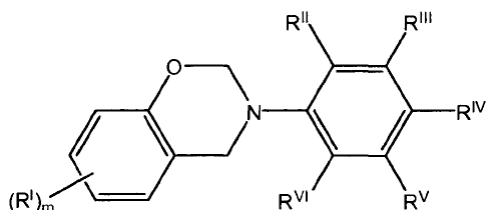
15 Los compuestos de benzoxazina monofuncionales se pueden describir, por ejemplo, mediante la fórmula general (B-XIX),



Fórmula (B-XIX)

20 donde R en la fórmula (B-XIX) se elige del grupo formado por alquilo, sobre todo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, alqueno, especialmente alilo, y arilo, de modo que cada uno de dichos grupos puede estar sustituido y R⁴ se escoge del grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno, o R⁴ es un radical divalente que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.

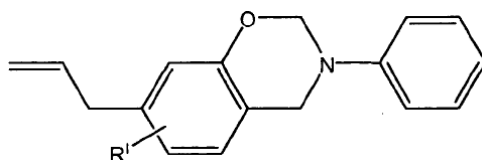
25 Los compuestos monofuncionales de benzoxazina preferidos se describen, por ejemplo, mediante la fórmula general (B-XX),



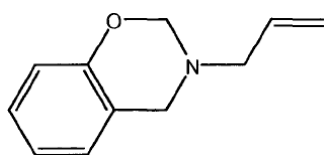
Fórmula (B-XX)

30 donde R¹ se elige del grupo formado por alquilo y alqueno, de modo que cada uno de dichos radicales puede estar sustituido con o interrumpido por O, N, S, C=O, COO o NHC=O o uno o más grupos arilo, m es un número entero entre 0 y 4, y R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V y R^{VI} se eligen independientemente entre sí del grupo formado por hidrógeno, alquilo y alqueno, de modo que cada grupo alquilo y alqueno puede estar sustituido con o interrumpido por O, N, S, C=O, COO o NHC=O o uno o más grupos arilo.

35 Son compuestos monofuncionales de benzoxazina adecuados conforme a la presente invención, por ejemplo, los siguientes compuestos (B-XXI) y (B-XXII),



Fórmula (B-XXI)



Fórmula (B-XXII)

40 donde R¹ se define como en la fórmula (B-XX).

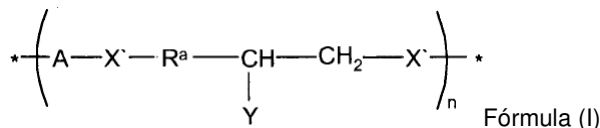
45 Los compuestos de benzoxazina conforme a la presente invención pueden adquirirse en el comercio y los venden, entre otros, Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc. y Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japón.

- 5 Aparte de ellos, los compuestos de benzoxazina conforme a la presente invención también se pueden obtener por reacción de un compuesto fenólico, como el bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o tiofenol, con un aldehído, como el formaldehído, en presencia de una alquil- o arilamina primaria. Por ejemplo, en la patente US 5543516, sobre todo en los ejemplos 1 hasta 19 y en las columnas 10 hasta 14 se revelan métodos de preparación adecuados en que el respectivo tiempo de reacción puede ser de pocos minutos hasta varias horas, según la concentración, la reactividad y la temperatura del proceso. Otras posibilidades de obtención de los compuestos de benzoxazina según la presente invención pueden tomarse de las patentes US 4607091, 5021484 y 5200452 y la solicitud de patente internacional WO 2006/035021 A1.
- 10 En una forma de ejecución preferida de la presente invención la composición polimerizable contiene al menos un compuesto de benzoxazina polimerizable o una mezcla de varios compuestos de benzoxazina polimerizables en cantidades del 20 hasta el 90% en peso, preferiblemente del 30 hasta el 80% en peso y sobre todo del 50 hasta el 70% en peso respecto a la cantidad total del preparado.
- 15 La composición polimerizable de la presente invención comprende además, como mínimo, uno de los antedichos compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano.
- 20 Como "compuesto de poliéter" en el sentido de la presente invención se entienden compuestos que contienen cuatro o más de cuatro enlaces éter.
- Los compuestos oligómeros de poliéter contienen 4 hasta 20 enlaces éter, mientras que los compuestos polímeros de poliéter contienen más de 20 enlaces éter.
- 25 El término "compuesto de poliéter exento de grupos uretano", en el sentido de la presente invención, se refiere a compuestos oligómeros o polímeros de poliéter cuyas cadenas poliméricas están esencialmente libres de grupos uretano (-NH-CO-O-). "Esencialmente libres" significa que la proporción de grupos uretano en el peso molecular de una molécula del compuesto oligómero o polímero de poliéter es menor del 0,5%, preferiblemente menor del 0,25% y sobre todo del menor del 0,1%.
- 30 En una forma de ejecución preferida de la presente invención el compuesto oligómero o polímero de poliéter está completamente libre de grupos uretano y por tanto la proporción de grupos uretano en el peso molecular de cada molécula del compuesto oligómero o polímero de poliéter es del 0%.
- 35 Los grupos uretano en una cadena polimérica suelen formarse mediante la reacción de un alcohol con un isocianato. El uso según la presente invención de los compuestos de poliéter exentos de grupos uretano como modificadores de tenacidad permite prescindir sustancialmente de compuestos de isocianato durante su producción. Además las composiciones polimerizables de la presente invención que contienen compuestos de poliéter exentos de grupos uretano como modificadores de tenacidad tienen mucha menor viscosidad que las composiciones comparables que llevan compuestos de poliéter con contenido de grupos uretano.
- 40 Por tanto la viscosidad de las composiciones polimerizables de la presente invención se mantiene baja, incluso cuando se usan mayores cantidades de compuestos de poliéter exentos de grupos uretano como modificadores de tenacidad.
- 45 En una forma de ejecución preferida el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano según la presente invención lleva al menos un grupo terminal hidroxilo, carboxilo, amino o tiol, preferiblemente al menos un grupo terminal hidroxilo y/o al menos un grupo terminal oxirano, aziridino o tiirano, preferiblemente al menos un grupo terminal oxirano. Todos los grupos terminales del compuesto oligómero o polímero de poliéter libre de grupos uretano de la presente invención se eligen especialmente entre los grupos hidroxilo, carboxilo, amino, tiol, oxirano, aziridino y/o tiirano, con especial preferencia entre los grupos hidroxilo y/o oxirano.
- 50 Los grupos terminales pueden reaccionar con el compuesto de benzoxazina durante el curado de la composición polimerizable, formando un enlace covalente que fija de manera especialmente efectiva el respectivo promotor de tenacidad a la matriz de resina. De esta manera se logra una mejor modificación de la resistencia al impacto de la composición polimerizable endurecida de la presente invención.
- 55 Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano preferidos tienen un peso molecular ponderal medio de 1000 hasta 100000 g/mol, preferiblemente de 2000 hasta 8000 g/mol y con especial preferencia de 3000 hasta 5000 g/mol.
- 60 Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano con un peso molecular ponderal medio menor de 1000 g/mol pueden servir de plastificante en la matriz resínica, pero dan lugar a unos productos de polimerización que por sus características de fractura mecánica y sus módulos de flexión comparativamente bajos no son adecuados para la mayoría de aplicaciones, especialmente en composites.
- 65 Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano con un peso molecular ponderal medio mayor de 100000 g/mol muestran generalmente una viscosidad muy alta. Por tanto es posible que dichos

compuestos de poliéter tengan peor compatibilidad con la matriz resínica.

El compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano de la presente invención comprende uno o más elementos estructurales de fórmula general (I),

5



donde n es un número de 5 hasta 10000, cada radical R^a en cada unidad repetida representa independientemente de los demás un grupo conector divalente que comprende 1 hasta 100 átomos de C, cada radical X' en cada unidad repetida se escoge con independencia de los demás entre -O-, -S-, -NH- o un grupo carboxilo de la fórmula general -(C=O)O-, de modo que el átomo de C del grupo carboxilo siempre está unido con el radical A, cada radical Y en cada unidad repetida se elige con independencia de los demás entre -OH-, -SH y -NH₂ y cada radical A en cada unidad repetida se elige con independencia de los demás entre K o L, donde K representa un radical divalente de compuestos aromáticos dihidroxilados después de eliminar ambos grupos hidroxilo y L un radical divalente de poliéteres después de eliminar dos grupos hidroxilo terminales, con la condición de que, respecto al número total de todos los radicales A en el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano, 20 hasta 80% de todos los radicales A representen K y 20 hasta 80% de todos los radicales A representen L.

10

15

20

El radical divalente K se obtiene formalmente mediante la eliminación de dos grupos hidroxilo en compuestos aromáticos dihidroxilados. Como compuestos aromáticos dihidroxilados según la presente invención se entienden todos los compuestos que llevan dos grupos hidroxilo unidos respectivamente por enlace covalente a un átomo de C de un sistema cíclico aromático o heteroaromático.

25

Los dos grupos hidroxilo pueden ir unidos al mismo sistema cíclico aromático o heteroaromático o a dos sistemas distintos de dicho tipo.

30

El radical divalente L se obtiene formalmente mediante la eliminación de dos grupos hidroxilo en poliéteres. El radical L comprende por tanto todos los grupos divalentes que presentan la estructura química arriba descrita. Es evidente que la estructura química del radical L también se puede conseguir formalmente por muchas otras vías, por ejemplo eliminando dos grupos amino terminales en poliéteres terminados con grupos amino. Naturalmente estos radicales también entran en la definición del radical L arriba indicada.

35

De manera preferente el radical divalente L se obtiene formalmente eliminando dos grupos hidroxilo terminales en "poliéteres no aromáticos", entendiéndose bajo el término "poliéteres no aromáticos", según la presente invención, aquellos poliéteres que no comprenden ningún elemento estructural aromático.

40

En otra forma de ejecución preferida según la presente invención, el radical divalente L se obtiene formalmente eliminando dos grupos hidroxilo terminales en poli(óxidos de alquileo), prefiriéndose especialmente los poli(óxidos de alquileo) no aromáticos.

45

Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano que llevan como radical L elementos estructurales derivados de poliéteres y/o poli(óxidos de alquileo) no aromáticos tienen especialmente buen efecto como modificadores de la tenacidad.

50

En caso de que el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano lleve varios elementos estructurales de la fórmula general (I), dichos elementos estructurales pueden ser iguales o distintos y estar unidos entre sí mediante uno o más grupos conectores cualesquiera. Los respectivos grupos conectores son iguales o distintos y se eligen preferiblemente entre enlaces covalentes y grupos di-, tri-, tetra-, penta- o multivalentes, lineales o ramificados, de 1 hasta 100 átomos de C.

55

Los mencionados grupos conectores se escogen preferiblemente entre alquileo C1-22, sobre todo alquileo C6-22, alquilenilo C2-22, sobre todo alquilenilo C6-22, alquinileno C2-22, sobre todo alquinileno C6-22, cicloalquileo C5-8, heteroalquileo C3-22, heterocicloalquileo C4-22, arileno C6-14 y heteroarileno C6-14.

60

Todos los grupos conectores arriba citados, independientemente entre sí, pueden estar sustituidos una o más veces, preferiblemente una, dos o tres veces, preferiblemente una, sobre todo con sustituyentes escogidos entre halógeno, sobre todo cloro, bromo o flúor, trifluorometilo, alquilo C1-18, cicloalquilo C3-8, alqueno C2-18, alquino C2-18, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alcoxi C1-18, alquilsulfanilo C1-18, alquilsulfonilo C1-18, alquilsulfoxidilo C1-18, alcanóilo C1-18, alcanóiloxi C1-18, alcóxicarbonilo C1-18, alquilaminocarbonilo C1-18, alquilsulfanilcarbonilo C1-18, sulfanilo, ciano, amino, heteroarilo, heteroaril-alquilo C1-12, heteroariloxi, heteroarilamino, heteroarilsulfanilo, heteroarilsulfonilo, heteroarilsulfoxidilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarboniloxi, heteroariloxycarbonilo, heteroaril-

aminocarbonilo, heteroarilsulfanilcarbonilo, alcoxi C1-18-sulfonilo, alcoxi C1-18-carbinol, sulfo, sulfino, sulfeno, formilo, tioformilo, preferiblemente con halógeno, alquilo C1-18, alquenilo C2-18, alquinilo C2-18 y alcoxi C1-18.

5 Según una forma de ejecución preferida el contenido de radical K respecto al número total de radicales A, en el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano, es del 30 hasta el 70%, preferiblemente del 40 hasta el 60% y sobre todo del 45 al 55%. Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano con dichos porcentajes de radicales K tienen una compatibilidad especialmente buena con la matriz resínica de benzoxazina.

10 Según otra forma de ejecución preferida el contenido de radical L respecto al número total de radicales A, en el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano, es del 30 hasta el 70%, preferiblemente del 40 hasta el 60% y sobre todo del 45 al 55%. Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano con dichos porcentajes de radicales L tienen comparativamente una menor temperatura de transición vítrea T_g y una viscosidad baja, y con ellos se obtienen composiciones polimerizables con capacidad de procesamiento especialmente buena.

15 La elección adecuada de los porcentajes de los radicales K y L permite graduar exactamente la compatibilidad, la viscosidad y la temperatura de transición vítrea de los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano.

20 Además, mediante las relaciones porcentuales de los radicales K y L en los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano se puede regular selectivamente - en función del compuesto de benzoxazina o de la mezcla de distintos compuestos de benzoxazina empleados - la resistencia al impacto, las características de flexión y la microestructura formada tras el endurecimiento de los productos de polimerización según la presente invención.

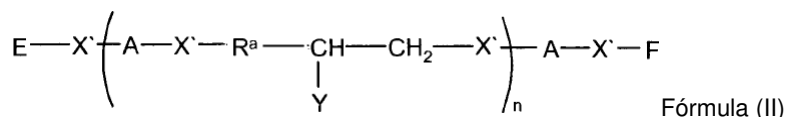
25 En el marco de la presente invención se prefieren especialmente los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano, en los cuales la proporción de todos los elementos estructurales de la fórmula (I) en el peso molecular ponderal medio del compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano está comprendida entre 40 y 99,99%, preferiblemente entre 70 y 99%, y sobre todo entre 85 y 98%.

30 Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano con las antedichas proporciones de elementos estructurales de la fórmula (I) permiten modificar de manera especialmente efectiva la resistencia al impacto de las composiciones polimerizables endurecidas de la presente invención.

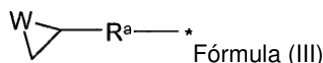
35 Los elementos estructurales individuales de la fórmula general (I) pueden estar dispuestos o conectados formando un compuesto lineal oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano según la presente invención y/o una parte integrante de tal compuesto.

40 Como alternativa, los elementos estructurales individuales de la fórmula general (I) pueden estar dispuestos o conectados formando un compuesto ramificado oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano según la presente invención y/o una parte integrante de tal compuesto.

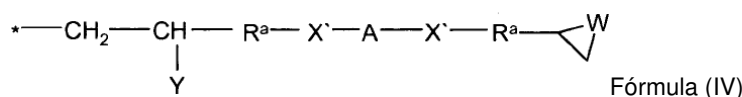
45 En el marco de la presente invención los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano preferidos se escogen entre los compuestos de la fórmula general (II),



50 donde E se elige entre hidrógeno y radicales de la fórmula general (III),



F se elige entre hidrógeno y radicales de la fórmula general (IV),



55 donde cada radical W en la fórmulas (III) y (IV) se elige, independientemente de los demás, entre -O-, -S- o -NH- y sobre todo representa -O-, n es un número de 5 hasta 10000, cada radical R^a en cada unidad repetida y en las fórmulas (II), (III) y (IV) representa, independientemente de los demás, un grupo conector divalente que lleva 1 hasta

100 átomos de C, cada radical X' en cada unidad repetida y en las fórmulas (II) y (IV) se elige con independencia de los demás entre -O-, -S-, -NH- y un grupo carboxilo de fórmula general -(C=O)O-, cuyo átomo de C del grupo carboxilo siempre va unido al radical A, cada radical Y en cada unidad repetida y en la fórmula (IV) se elige, independientemente de los demás, entre -OH, -SH y -NH₂ y cada radical A en cada unidad repetida y en la fórmula (IV) se elige, independientemente de los demás, entre K y L, de modo que K representa un radical divalente de compuestos aromáticos dihidroxilados después de eliminar ambos grupos hidroxilo y L un radical divalente de poliéteres después de eliminar dos grupos hidroxilo terminales y, respecto al número total de todos los radicales A en el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano, 20 hasta 80% de todos los radicales A representan K y 20 hasta 80% de todos los radicales A representan L.

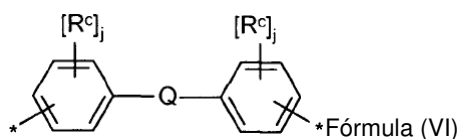
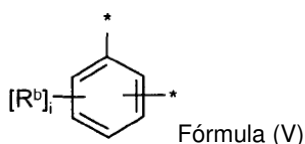
Las propiedades del compuesto de poliéter exento de grupos uretano se pueden variar mediante el número de unidades repetidas, lo cual permite adaptar los antedichos poliéteres a una matriz de benzoxazina determinada. Por tanto en las fórmulas (I) y (II) n representa preferiblemente un número de 3 hasta 20, con especial preferencia un número de 5 hasta 15 y sobre todo un número de 7 hasta 10.

En formas de ejecución preferidas de la presente invención cada radical R^a en las fórmulas (I), (II), (III) y/o (IV) se elige con independencia de los demás entre grupos alquileo que comprenden 1 hasta 10 átomos de C. R^a se elige concretamente entre grupos alquileo lineales que comprenden 1 hasta 6, sobre todo 1 o 2 átomos de C, como por ejemplo grupos metileno y etileno, y en las fórmulas arriba citadas R^a representa con especial preferencia un grupo metileno.

En otras formas de ejecución preferidas de la presente invención cada radical X' en las fórmulas (I), (II) y/o (IV) representa -O- con independencia de los demás, lo cual en concreto puede lograrse usando sustancias aromáticas con al menos dos grupos hidroxilo aromáticos y/o poliéteres con al menos dos grupos hidroxilo terminales, para preparar los compuestos de poliéter exentos de grupos uretano según la presente invención. El empleo de dichas sustancias es ventajoso porque pueden fabricarse económicamente o son comercialmente asequibles en una gran diversidad de estructuras.

Asimismo se prefiere que el radical Y en las fórmulas (I), (II) y/o (IV) represente -OH, lo cual en concreto puede lograrse empleando sustancias con grupos oxirano terminales para preparar los compuestos de poliéter exentos de grupos uretano según la presente invención. El empleo de dichas sustancias es ventajoso porque pueden fabricarse económicamente y son comercialmente asequibles en una gran diversidad de estructuras.

El radical divalente K se obtiene formalmente por eliminación de dos grupos hidroxilo en compuestos aromáticos dihidroxilados. Los radicales K preferidos en cada unidad repetida y en cada una de las fórmulas (I), (II) y dado el caso (IV) se eligen, independientemente entre sí, entre radicales divalentes de las fórmulas generales (V) y/o (VI),



en las cuales Q se escoge entre alquileo, oxígeno, azufre, sulfóxido, sulfona y un enlace covalente directo e i y j, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 4, sobre todo 0 o 1.

En caso de haberlos, los radicales R^b y R^c - que reemplazan respectivamente un átomo de hidrógeno del sistema cíclico aromático - se eligen, independientemente entre sí, entre halógeno, sobre todo flúor, cloro, bromo o yodo, alquilo C1-40, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, alqueno C2-40, alcoxi C1-40 y aralquilo C7-13. El radical R^b en la fórmula (V) también puede ser un radical divalente que convierta el grupo fenilo en un correspondiente grupo naftilo. En algunas formas de ejecución de la presente invención los radicales R^b y R^c, de existir, comprenden al menos otro elemento estructural de la fórmula general (I).

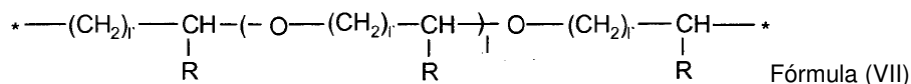
En el marco de la presente invención un "grupo alquileo Q" se entiende como radicales divalentes, es decir grupos alquilo que admiten un enlace por ambos lados. Por ejemplo son grupos alquileo preferidos los radicales alquileo saturados o insaturados, sustituidos o sin sustituir, de 1 hasta 40 átomos de C. Los compuestos preferidos se eligen, por ejemplo, entre -CH₂- (metileno), -CH₂-CH₂- (etileno), -CH₂-CH₂-CH₂- (propileno), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- (butileno), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- (hexileno), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- (heptileno), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- (octileno) y también sus derivados ramificados, como isopropileno, terc-butileno.

El grupo alquileo Q puede estar sustituido una o varias veces. Los sustituyentes adecuados pueden elegirse, por ejemplo, entre halógeno, sobre todo cloro, bromo o flúor, trifluorometilo, alquilo C1-18, cicloalquilo C3-8, alqueno C2-18, alquino C2-18, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alcoxi C1-18, alquilsulfanilo C1-18, alquilsulfonilo C1-18, alquilsulfoxidilo C1-18, alcanoilo C1-18, alcanoiloxi C1-18, alcoxycarbonilo C1-18, alquilaminocarbonilo C1-18, alquilsulfanilcarbonilo C1-18, sulfanilo, ciano, heteroarilo, heteroarilalquilo C1-12, heteroariloxi, heteroarilamino, heteroarilsulfanilo, heteroarilsulfonilo, heteroarilsulfoxidilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarboniloxi, heteroariloxi-carbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroarilsulfanilcarbonilo, alcoxi C1-18-sulfonilo, alcoxi C1-18-carbinol, sulfo, sulfino, sulfeno, formilo, tioformilo, preferiblemente con halógeno, alquilo C1-18, alqueno C2-18, alquino C2-18 y alcoxi C1-18.

A continuación se enumeran compuestos aromáticos dihidroxilados, comercialmente disponibles, a partir de los cuales se puede obtener el radical divalente K por eliminación de dos grupos hidroxilo aromáticos, por ejemplo:

hidroquinona, naftalendiolos, como por ejemplo 1,2-naftalendiol, 2,6-naftalendiol, 2,7-naftalendiol, bis-(4-hidroxifenil), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)sulfuro, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)-cetona, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, bis-(4-hidroxifenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil) y 1,1,3,4,6-pentametil-3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-indan-5-ol, con especial preferencia bis-(4-hidroxifenil), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bisfenol TMC, sobre todo 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

El radical divalente L se obtiene formalmente eliminando dos grupos hidroxilo terminales en los poliéteres. En cada unidad repetida y en cada una de las fórmulas (I), (II) y, dado el caso (IV), los radicales L preferidos se seleccionan, independientemente entre sí, entre radicales divalentes de la fórmula general (VII),



en la cual l es un número de 0 hasta 5000, y cada l en la fórmula (VII) y en cada unidad repetida representa independientemente un número de 1 hasta 10 y cada R en la fórmula (VII) y en cada unidad repetida se escoge, con independencia de las demás, entre hidrógeno o grupos alquilo C1-12 lineales o ramificados, sustituidos en caso necesario. R representa especialmente hidrógeno o metilo.

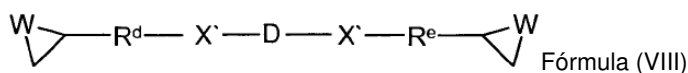
En los radicales divalentes L preferidos de fórmula general (VII) l representa un número de 1 hasta 200, sobre todo de 3 hasta 50 y con especial preferencia de 5 hasta 20 y/o l' en la fórmula (VII) y en cada unidad repetida representa independientemente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, sobre todo 1 o 3.

Para conseguir una modificación efectiva de la resistencia al impacto conviene que cada radical L tenga un peso molecular ponderal medio (M_w) de 200 hasta 10000 g/mol, preferiblemente de 300 hasta 5000 g/mol y sobre todo de 500 hasta 2000 g/mol, antes de eliminar dos grupos hidroxilo terminales. Además es ventajoso que cada radical L tenga una temperatura de transición vítrea (T_g) menor de 20°C, preferiblemente menor de 10°C y sobre todo menor de 0°C, antes de eliminar dos grupos hidroxilo terminales.

En el marco de la presente invención el peso molecular ponderal medio (M_w) se determina mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) con poliestireno como patrón. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determina en el marco de la presente invención mediante análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA) y se obtiene como el valor máximo del diagrama del módulo de pérdida frente a la temperatura.

El compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano según la presente invención se puede preparar por reacción de al menos un componente A con al menos un componente B, eligiendo el componente A del grupo formado por

- (A-1) compuestos aromáticos con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol aromáticos y
- (A-2) poliéteres con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol terminales y el componente B del grupo formado por
- (B-1) poliéteres con al menos dos grupos oxirano, aziridino o tiirano terminales y
- (B-2) compuestos aromáticos de la fórmula general (VIII)



donde cada radical R^d y R^e , independientemente entre sí, representa un grupo conector divalente que comprende 1 hasta 100 átomos de C, cada radical X' se elige, independientemente de los demás, entre -O-, -S-, -NH- o un grupo carboxilo de la fórmula general $-(C=O)O-$, de manera que el átomo de C del grupo carboxilo siempre está

unido con el radical D, W se elige entre -O-, -S- o -NH- y el radical D comprende al menos un grupo aromático, con la condición de descartar la reacción exclusiva de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-1) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-2) y la reacción exclusiva de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-2) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-1).

Por lo tanto en la preparación del compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano se hace reaccionar uno o más componentes A con uno o más componentes B, de tal manera que todos los componentes empleados presenten una estructura química diferente.

El término "reacción exclusiva", en el sentido de la presente invención, significa que tiene lugar la reacción entre dos componentes sin la presencia de al menos otro componente ajeno a las definiciones de los componentes citados anteriormente.

Por tanto, según la presente invención, la reacción de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-1) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-2) solo se excluye en caso de que durante la reacción no haya ningún componente presente que no satisfaga la definición de (A-1) y de (B-2).

Asimismo, según la presente invención, la reacción de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-2) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-1) solo se excluye en caso de que durante la reacción no haya ningún componente presente que no satisfaga la definición de (A-2) y de (B-1).

Dichas reacciones únicas están excluidas del marco de la presente invención, ya que los productos de reacción resultantes mejoran insuficientemente las propiedades de fractura mecánica de las composiciones polimerizables endurecidas. Por tanto, según la presente invención, parece necesario que los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de uretano comprendan elementos estructurales, tanto aromáticos como basados en poliéter, para que sean efectivos como promotores de tenacidad en una matriz de benzoxazina endurecida.

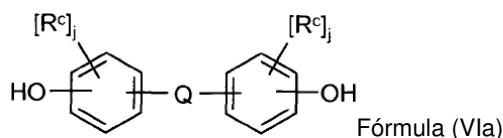
Durante la reacción de los componentes individuales entre sí, los grupos hidroxilo, carboxilo, amino y/o tiol de un componente reaccionan con los grupos oxirano, aziridino o tiirano terminales de otro componente, formando un compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano.

En función de la reactividad de los componentes individuales, la reacción descrita tiene lugar preferentemente a temperaturas de 20 hasta 250°C, por ejemplo de 100°C hasta 180°C. El tiempo de reacción depende igualmente de la reactividad de los componentes empleados y es preferiblemente de 10 minutos hasta 12 h, en particular de 1 h hasta 6 h, y la reacción se puede efectuar en un disolvente adecuado, como por ejemplo tolueno, o sin disolvente.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención la reacción de los componentes individuales se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador adecuado. Los catalizadores apropiados aceleran la reacción de los grupos hidroxilo, carboxilo, amino y/o tiol con los grupos oxirano, aziridino o tiirano terminales y concretamente se eligen entre sales de tetraalquilamonio, como por ejemplo bromuro de tetrabutilamonio, aminas terciarias, como por ejemplo 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), aril/alquil-fosfinas, como por ejemplo trifenilfosfina, o ureas, como por ejemplo Versamin EH-50.

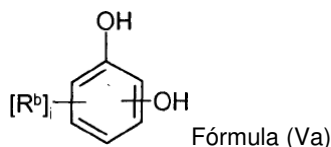
En otra forma de ejecución preferida de la presente invención la reacción de los componentes individuales se lleva a cabo en presencia de al menos un reticulante. Los reticulantes idóneos pueden elegirse, por ejemplo, entre dioles, trioles, tetraoles y polioles que poseen al menos cinco grupos hidroxilo.

En el marco de la presente invención los componentes (A-1) preferidos se eligen entre compuestos de la fórmula general (VIa),



donde j, Q y R^c se definen como en la fórmula (VI).

Además los componentes (A-1) preferidos también se pueden elegir entre compuestos de la fórmula general (Va),



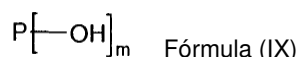
donde i y R^b se definen como en la fórmula (V).

En el marco de la presente invención resulta especialmente ventajoso elegir el componente (A-1) entre compuestos aromáticos con dos grupos hidroxilo aromáticos. Como compuestos aromáticos con dos grupos hidroxilo aromáticos son adecuados por ejemplo: hidroquinona, naftalendiol, como por ejemplo 1,2-naftalendiol, 2,6-naftalendiol, 2,7-naftalendiol, bis-(4-hidroxifenil), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)sulfuro, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)-cetona, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, bis-(4-hidroxifenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, α, α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil) y 1,1,3,4,6-pentametil-3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-indan-5-ol, con especial preferencia bis-(4-hidroxifenil), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bisfenol TMC, sobre todo 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

El componente (A-2) representa poliéter con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol terminales; se prefieren especialmente los poliéteres que tienen al menos dos grupos hidroxilo terminales.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención el componente (A-2) se escoge entre poliéteres no aromáticos con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol terminales, prefiriéndose especialmente los poliéteres no aromáticos con al menos dos grupos hidroxilo terminales. Según la presente invención el término "poliéteres no aromáticos" se refiere a poliéteres que no comprenden ningún elemento estructural aromático.

Los componentes (A-2) preferidos se eligen entre compuestos de la fórmula general (IX),

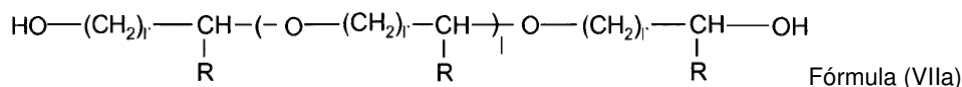


donde m es un número de 2 hasta 100 y P representa un radical de poli(óxido de alquileo) m -valente, por ejemplo de tipo no aromático. Preferiblemente m es un número de 2 hasta 50, con especial preferencia de 2 hasta 10 y sobre todo de 2 hasta 4, siendo m concretamente 2. El poli(óxido de alquileo) m -valente P puede presentar una estructura lineal o ramificada.

Con el uso de poliéteres con dos grupos hidroxilo terminales como componente (A-2) se pueden formar compuestos oligómeros o polímeros de poliéter con estructura lineal, exentos de grupos uretano, que muestran una buena compatibilidad con la matriz de benzoxazina.

Con el empleo de poliéteres con más de dos grupos hidroxilo terminales como componente (A-2) se pueden formar compuestos oligómeros o polímeros de poliéter con estructura ramificada, exentos de grupos uretano.

Se pueden elegir componentes (A-2) adecuados, por ejemplo, entre los compuestos de la fórmula general (VIIa),



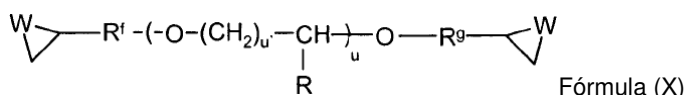
donde l , l' y R se definen como en la fórmula (VII).

Para modificar efectivamente la resistencia al impacto es conveniente elegir el componente (A-2) entre poliéteres con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol terminales, que tengan un peso molecular ponderal medio (M_w) de 200 hasta 10000 g/mol, preferiblemente de 200 hasta 10000 g/mol, preferiblemente de 300 hasta 5000 g/mol y sobre todo de 500 hasta 2000 g/mol. Asimismo es conveniente escoger el componente (A-2) entre los citados poliéteres que posean una temperatura de transición vítrea (T_g) menor de 20°C, preferiblemente menor de 10 °C y sobre todo menor de 0°C.

El componente (B-1) representa poliéter con al menos dos grupos oxirano, aziridino o tiirano terminales; sobre todo se prefieren los poliéteres con al menos dos grupos oxirano terminales.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención el componente (B-1) se escoge entre poliéteres no aromáticos con al menos dos grupos oxirano, aziridino o tiirano terminales, prefiriéndose sobre todo los poliéteres no aromáticos con al menos dos grupos oxirano terminales. El término "poliéteres no aromáticos" se define como arriba.

El componente (B-1) se escoge preferentemente entre los compuestos de la fórmula general (X),



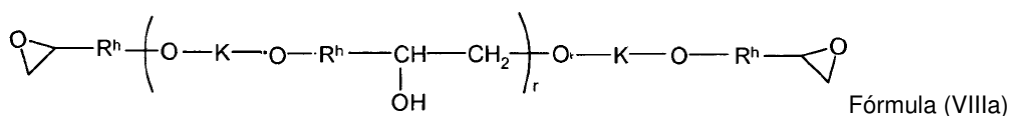
5 donde u es un número de 2 hasta 5000, cada u' en cada unidad repetida representa, con independencia de las demás, un número de 1 hasta 10, cada radical R^f y R^g representan, respectiva e independientemente entre sí, un grupo conector divalente de 1 hasta 100 átomos de C, W se elige entre -O-, -S- o -NH- y cada R en la fórmula (X) y en cada unidad repetida se elige, con independencia de los demás, entre hidrógeno y grupos alquilo C1-12 lineales o ramificados ocasionalmente sustituidos, siendo R especialmente hidrógeno o metilo.

10 En la fórmula (X) u representa especialmente un número de 1 hasta 200, preferiblemente un número de 3 hasta 50 y con especial preferencia un número de 5 hasta 20 y/o u' representa en la fórmula (X) y en cada unidad repetida, con independencia de las demás, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, especialmente 1 o 3.

15 En formas de ejecución preferidas según la presente invención los radicales R^f y R^g en la fórmula (X) se escogen independientemente entre sí entre grupos alquilo de 1 hasta 10 átomos de C. En particular los radicales R^f y R^g en la fórmula (X) se escogen, independientemente entre sí, entre grupos alquilo lineales que comprenden 1 hasta 6, sobre todo 1 o 2 átomos de C, como por ejemplo metileno y etileno. R^f y R^g representan con especial preferencia un grupo metileno (-CH₂-).

20 Los diglicidiléteres de poliéteres adecuados como componente (B-1) pueden adquirirse, por ejemplo, con las marcas comerciales DER-732, DER-736 (Dow Chemical Co.) o Adeka ED-506 (Adeka Corporation) o se pueden preparar mediante la reacción de poliéter-poliololes con epiclorhidrina, conocida del especialista.

25 En una forma de ejecución preferida de la presente invención el componente (B-2) se elige entre compuestos de la fórmula general (VIIIa), donde



30 r es un número de 0 hasta 10, R^h en la fórmula (VIIIa) y en cada unidad repetida se elige con independencia de las de los demás, entre grupos alquilo de 1 hasta 10 átomos de C y K en la fórmula (VIIIa) y en cada unidad repetida representa, con independencia de los demás, un radical divalente de compuestos aromáticos dihidroxilados, una vez eliminados ambos grupos hidroxilo.

35 En una forma de ejecución preferida de la presente invención r es un número de 0 hasta 2, sobre todo de 0 hasta 1, como por ejemplo 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1.

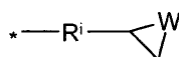
R^h se escoge especialmente entre grupos alquilo lineales de 1 hasta 6 átomos de C, sobre todo de 1 o 2 átomos de C, como por ejemplo metileno y etileno. R^h representa preferiblemente un grupo metileno (-CH₂-).

40 El radical divalente K se obtiene formalmente por eliminación de dos grupos hidroxilo en compuestos aromáticos dihidroxilados y se define como en la fórmula (I).

45 Como componente (B-2) son especialmente adecuados los diglicidiléteres de bisfenol A o bisfenol F, los cuales se pueden adquirir, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Epon 825, Epon 826, Epon 828, Epon 830, Epon 862, Epon 1001 (Hexion Specialty Chemicals Inc.) o DER-331, DER-332, DER-334 (Dow Chemical Co.).

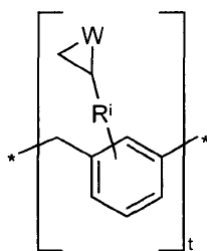
Dichos compuestos también se pueden preparar por reacción de uno o más compuestos bisfenólicos adecuados con epiclorhidrina.

50 El componente (B-2) también se puede escoger entre compuestos, en los cuales el radical D en la fórmula (VIII) comprende al menos un grupo aromático que presenta al menos un grupo funcional de la fórmula siguiente,



55 donde Rⁱ representa un grupo conector divalente de 1 hasta 100 átomos de C y W se elige entre -O-, -S- y -NH-. En particular W representa -O- y/o Rⁱ un grupo alquilo de 1 hasta 100 átomos de C como, por ejemplo, metileno y etileno.

Como radicales D apropiados en la fórmula (VIII) pueden elegirse por ejemplo los siguientes radicales aromáticos,



donde R^i y W se definen como arriba y t es un número de 1 hasta 100.000, especialmente de 1 hasta 10.000, sobre todo de 1 hasta 1.000.

5 Como componentes (B-2) son adecuados, por ejemplo, los glicidiléteres de resinas fenólicas, como por ejemplo los glicidiléteres de resinas de novolaca.

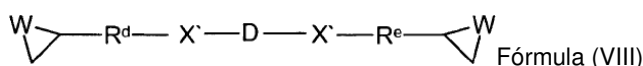
10 En una forma de ejecución preferida de la presente invención el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano se obtiene por reacción de al menos un componente (A-1) con al menos un componente (B-1) en presencia de al menos un componente (B-2).

15 Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter libres de grupos uretano, así obtenidos, tienen mayor efectividad como modificadores de tenacidad que los productos comparables obtenidos mediante la reacción única de al menos un componente (A-1) con al menos un componente (B-1).

20 La relación molar de dichos componentes individuales para la reacción se elige preferiblemente de manera que el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano resulte con un contenido exclusivo de grupos oxirano, aziridino o tiirano terminales, sobre todo, exclusivamente, de grupos oxirano terminales.

Según la presente invención es ventajoso que al menos un compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano se prepare por reacción de al menos un componente A con al menos un componente B, eligiendo el componente A del grupo formado por

- 25 – (A-1) compuestos aromáticos con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol aromáticos y
- (A-2) poliéteres no aromáticos con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol terminales, y eligiendo el componente B del grupo formado por
- (B-1) poliéteres no aromáticos con al menos dos grupos oxirano, aziridino o tiirano terminales y
- (B-2) compuestos aromáticos de la fórmula general (VIII)

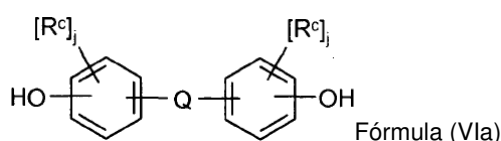


35 donde cada radical R^d y R^e , independientemente entre sí, representa un grupo conector divalente de 1 hasta 100 átomos de C, cada radical X' , con independencia de los demás, se escoge entre -O-, -S-, -NH- o un grupo carboxilo de fórmula general $-(C=O)O-$, cuyo átomo de C del grupo carboxilo siempre está unido al radical D, W se elige entre -O-, -S- y -NH- y el radical D comprende al menos un grupo aromático, con la condición de descartar la reacción exclusiva de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-1) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-2) y la reacción exclusiva de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-2) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-1).

40 Tal como se define arriba, el término “poliéter no aromático” se refiere en la presente invención a los poliéteres que no comprenden ningún elemento estructural aromático.

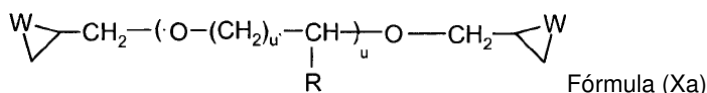
45 El antedicho compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano permite preparar composiciones polimerizables, que una vez endurecidas muestran características de fractura mecánica especialmente buenas.

Según la presente invención resulta especialmente ventajoso hacer reaccionar al menos un componente (A-1), elegido entre los compuestos de la fórmula general (VIa),

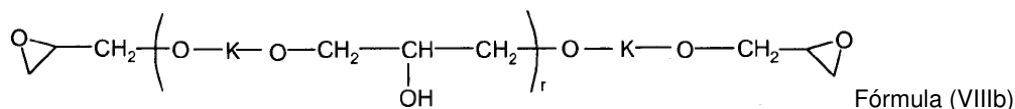


donde j representa un número de 0 hasta 4; Q se elige del grupo formado por alquileo, oxígeno, azufre, sulfóxido, sulfona y un enlace covalente directo, y cada radical R^c , con independencia de los demás, se elige entre halógeno,

sobre todo flúor, cloro, bromo o yodo, alquilo C1-40, como por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, alqueno C2-40, alcoxi C1-40 y aralquilo C7-13, con al menos un componente (B-1), elegido entre los compuestos de la fórmula general (Xa),



10 donde u es un número de 2 hasta 5000, cada u' en cada unidad repetida representa, independientemente de las demás, un número de 1 hasta 10, W y z se eligen, cada uno independientemente, entre -O-, -S- y -NH- y cada R en la fórmula (Xla) y en cada unidad repetida se eligen, con independencia de las demás, entre hidrógeno y grupos alquilo C1-12 lineales o ramificados, ocasionalmente sustituidos, sobre todo entre hidrógeno o metilo, en presencia de al menos un componente (B-2) elegido entre compuestos de la fórmula general (VIIIb), donde



r es un número de 0 hasta 10 y K en la fórmula (VIIIb) se define como en la fórmula (I).

La relación molar de componente (A-1) a componente B (B-1+B-2) está comprendida especialmente entre 1:1,01 y 1:1,6, preferiblemente entre 1:1,1 y 1:1,3.

20 La composición polimerizable puede contener 2 hasta 60% en peso, preferiblemente 5 hasta 40% en peso y sobre todo 10 hasta 30% en peso de uno o más de los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter, exentos de grupos uretano, arriba descritos.

25 En una forma de ejecución preferida la composición polimerizable incluye como componente de resina polimerizable solo uno o más compuestos de benzoxazina. Para algunas aplicaciones puede ser ventajoso que la composición polimerizable comprenda adicionalmente otros componentes resínicos polimerizables. Los compuestos adecuados pueden elegirse, por ejemplo, del grupo constituido por resinas epoxi, resinas de poliuretano, resinas de poliéster, resinas de poliamida y resinas fenólicas o cualquiera de sus mezclas.

30 En el marco de la presente invención, como "resina epoxi" se entiende una composición resínica formada a base de compuestos epoxídicos o que contienen epoxi. De la denominación "resina epoxi" se excluyen explícitamente según la presente invención todos los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano, aunque lleven grupos oxirano terminales.

35 En una forma de ejecución preferida de la presente invención los compuestos epoxídicos o los compuestos que contienen epoxi, pertenecientes al sistema de resina epoxi de la composición polimerizable, pueden ser tanto de tipo oligómero como monomérico o polimérico, incluyendo compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos. En el marco de la presente invención las resinas epoxi adecuadas se eligen ventajosamente, por ejemplo, entre resinas epoxi del tipo bisfenol-A, resinas epoxi del tipo bisfenol-S, resinas epoxi del tipo bisfenol-F, resinas epoxi del tipo novolaca, resinas epoxi del tipo cresol-novolaca, productos epoxidados de muchas resinas fenólicas modificadas con dicitlopentadieno que pueden obtenerse por reacción de dicitlopentadieno con numerosos fenoles, productos epoxidados de 2,2',6,6'-tetrametilbifenol, resinas epoxi aromáticas como las basadas en una estructura de naftaleno o de fluoreno, resinas epoxi alifáticas, resinas epoxi alicíclicas como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato y bis(3,4-epoxiciclohexil)adipato y resinas epoxi con al menos un anillo heterocíclico.

45 Las resinas epoxi comprenden especialmente óxido de octadecileno, óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, dióxido de vinilciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexen-carboxilato, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexencarboxilato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, bis(2,3-epoxi-ciclopentil)éter, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (como p.ej. los productos Krasol de Sartomer), resinas de silicona con funcionalidad epoxi, resinas epoxi ignífugas (p.ej. "DER-580"), bis(3,4-epoxiciclohexil)adipato, 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-spiro-3,4-epoxi)ciclohexan-meta-dioxano, vinilciclohexenmonóxido y 2-epoxihexadecano.

50 Las resinas epoxi especialmente preferidas según la presente invención son las de tipo cicloalifático que pueden adquirirse, por ejemplo, bajo las marcas comerciales CY179 (Huntsman), ACHWL CER 4221 (Achiewell, LLC) o Cyacure 6105/6110 (DOW Chemical).

55 En una forma de ejecución preferida la composición polimerizable de la presente invención comprende una mezcla de varias de las citadas resinas epoxi.

60 La composición polimerizable contiene preferentemente 5 hasta 50% en peso, con especial preferencia 10 hasta 30% en peso y sobre todo 15 hasta 25% en peso de la resina epoxi o de la mezcla de varias resinas epoxi, respecto a la cantidad total de dicha composición.

En general las composiciones de la presente invención, además de los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano arriba descritos, llevan aditivos como, por ejemplo, cetas molidas o precipitadas, negro de humo, carbonatos de calcio-magnesio, barita y sobre todo cargas de silicato del tipo aluminico-magnésico-cálcico, p.ej. wollastonita o clorita.

Asimismo las composiciones de la presente invención pueden contener otros aditivos, como p.ej. plastificantes, diluyentes reactivos, modificadores de la tenacidad adicionales, agentes reológicos, humectantes, antioxidantes, estabilizantes y/o pigmentos. No obstante las composiciones están preferiblemente libres de plastificantes.

Las composiciones preferidas de la presente invención comprenden respecto a la cantidad total de la composición polimerizable:

- i) 50 hasta 90% en peso de al menos un compuesto de benzoxazina,
- ii) 10 hasta 40% en peso de al menos un compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano,
- iii) 0 hasta 20% en peso de al menos una resina epoxi, sobre todo de al menos una resina epoxi cicloalifática y
- iv) 0 hasta 20% en peso de al menos un aditivo.

Otro objeto de la presente invención es el producto de polimerización de la composición polimerizable de la presente invención.

Con el empleo de los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano en la composición polimerizable se consigue modificar eficazmente la resistencia al impacto del producto endurecido.

Frente a los productos de polimerización a base de benzoxazina no modificados, es decir, que comprenden ningún compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano, se logra en general un aumento importante del factor crítico de intensidad de tensiones K1c (Critical Stress Intensity Factor) y de la energía de fractura G1c (Critical Energy Release Rate [*velocidad crítica de liberación de energía*]).

La resistencia a la flexión (flexural strength) y el módulo de flexión (flexural modulus) se puede determinar según la norma ASTM D790, utilizando respectivamente una probeta de tamaño 90 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, extensión = 50,8 mm y velocidad = 1,27 mm/min. El factor crítico de intensidad de tensiones K1c (Critical Stress Intensity Factor) y la energía de fractura G1c (Critical Energy Release Rate [*velocidad crítica de liberación de energía*]) se pueden determinar según la norma ASTM D5045-96, empleando la llamada "single edge notch bending (SENB) [*flexión con entalladura simple*]", con una probeta de tamaño 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, respectivamente.

El compuesto de benzoxazina polimerizable o la mezcla de varios compuestos de benzoxazina polimerizables se puede polimerizar a temperaturas elevadas mediante un mecanismo de autoiniciación (polimerización térmica) o añadiendo iniciadores catiónicos.

Como iniciadores catiónicos son adecuados, por ejemplo, los ácidos de Lewis u otros iniciadores catiónicos como por ejemplo halogenuros metálicos, reactivos organometálicos como las metaloporfirinas, tosilato de metilo, triflato de metilo, ácidos trifluorosulfónicos. Para iniciar la polimerización del compuesto de benzoxazina polimerizable o de la mezcla de varios compuestos de benzoxazina polimerizables también se pueden emplear reactivos básicos, que por ejemplo pueden elegirse adecuadamente entre imidazol y derivados imidazol.

La polimerización térmica de la composición polimerizable de la presente invención se efectúa preferiblemente a temperaturas de 150 hasta 300°C, sobre todo a temperaturas de 160 hasta 220°C. Con el empleo de los iniciadores arriba citados y/o de otros reactivos la temperatura de polimerización puede ser incluso menor.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención el producto de polimerización de la presente invención sirve de lecho que envuelve una capa o un haz de fibras tratadas con la composición polimerizable de la presente invención antes del endurecimiento (polimerización). Tras el subsiguiente endurecimiento se obtiene un material compuesto reforzado con fibras.

Por lo tanto otro objeto de la presente invención es un método para preparar un producto de polimerización de la composición polimerizable de la presente invención, envolviendo y tratando con ella una capa o un haz de fibras antes del endurecimiento.

El método de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de una capa o de un haz de fibras;
- b) preparación de la composición polimerizable de la presente invención;
- c) elaboración de un sistema compuesto, tratando una capa o un haz de fibras con la composición polimerizable de la presente invención;
- d) dado el caso, eliminación de la cantidad sobrante de composición polimerizable del sistema compuesto,

obteniéndose el mencionado producto de polimerización al someter el sistema compuesto a temperatura elevada y preferiblemente a una presión alta.

En la presente invención el término "temperatura elevada" hace especial referencia a temperaturas de 40°C hasta 300°C, preferiblemente de 50°C hasta 280°C y sobre todo de 80°C hasta 250°C.

5 Las citadas fibras se eligen preferentemente entre las de vidrio, carbono, aramida, boro, óxido de aluminio y óxido de silicio. También se pueden utilizar dos o más de estas fibras mezcladas. Para preparar un producto de poco peso y gran resistencia se prefiere especialmente el uso de fibras de carbono.

10 La capa o haz de fibras en el sentido de la presente invención no tiene una forma o disposición definida y por lo tanto pueden usarse p.ej. fibras alargadas depositadas en dirección paralela, hilo de estopa, tejidos (telas), esteras, mallas, cenefas.

15 Los sistemas compuestos elaborados mediante el citado método en forma de materiales compuestos reforzados con fibras pueden emplearse, por ejemplo, en la construcción aeronáutica o en la industria del automóvil, gracias a su bajo peso y a su gran resistencia estructural.

Para elaborar los materiales compuestos reforzados con fibras según la presente invención puede recurrirse en general a cualquier método conocido del estado técnico.

20 En un método ampliamente difundido, para elaborar los materiales compuestos reforzados con fibras se preparan productos intermedios de filamentos o fibras (fibras de refuerzo) preimpregnados con composiciones polimerizables no curadas, que luego se laminan a mano y se endurecen térmicamente.

25 En el método de inyección de resina (RTM, resin transfer molding [moldeo por transferencia de resina]) se inyecta una composición polimerizable líquida termoendurecible en un sustrato de fibras de refuerzo dispuesto en un molde y luego se procede a un endurecimiento térmico para obtener un material compuesto reforzado con fibras.

30 En los métodos RTM generalmente conocidos, una composición polimerizable líquida termoendurecible se inyecta a presión en un sustrato de fibras de refuerzo que se encuentra en un molde cerrado o en un molde abierto que se tapa con una bolsa de vacío, tras lo cual se aspira para inyectar la composición polimerizable. Este último método se conoce como inyección de resina al vacío (VaRTM).

Otro objeto de la presente invención es un adhesivo, una masilla o un producto de recubrimiento que comprende la composición polimerizable de la presente invención.

35 Asimismo es objeto de la presente invención el uso de uno o más de los citados anteriormente citados compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano como modificadores de tenacidad para un producto de polimerización que contiene al menos un compuesto polimerizable de benzoxazina en forma polimerizada.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la presente invención con mayor detalle.

40 Ejemplos prácticos

1) Preparación de compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano. En la preparación de los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano se usaron las siguientes sustancias:

45	Bisfenol A	2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (BisA), Aldrich
	DER 732	polipropilenglicoldiglicidiléter, Dow Chemical Company
	DER 736	polipropilenglicoldiglicidiléter, Dow Chemical Company
	DER 331	resina epoxi de bisfenol A, Dow Chemical Company
	DEN 431	resina epoxi de novolaca, Dow Chemical Company
50	Araldite MY 0510	(p-aminofenol)-triglicidiléter, Huntsman

55 En un reactor se introdujo una mezcla de bisfenol A (componente A-1) y DER 732 o DER 736 (componente B-1). En algunos casos se agregó DER 331 (componente B-2) a la mezcla de reacción. Después de añadirle bromuro de tetrabutilamonio (0,3% en peso), como catalizador, la mezcla de reacción se calentó a 150°C durante 1,5 hasta 5 h, agitando. El producto se envasó luego en un recipiente y se cerró con una tapa.

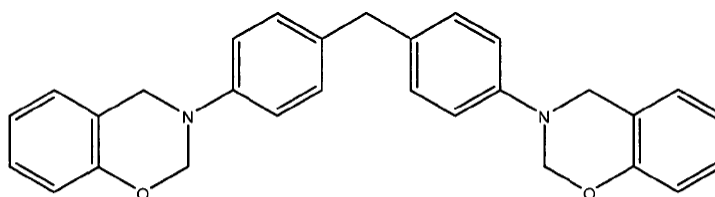
60 Los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano, preparados según el procedimiento arriba descrito, se muestran en la tabla 1, indicando las relaciones molares de los componentes individuales en la preparación de dichos compuestos de poliéter.

Tabla 1: relaciones molares de los componentes individuales en la preparación de los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano

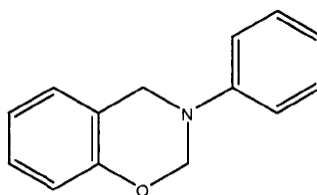
Compuesto de poliéter	Partes molares de los componentes individuales en la preparación de los compuestos de poliéter					
	DER 732	DER 736	MY 0510	DER 431	DER 331	BisA
#1	3	-	-	-	-	2
#2	2	-	-	-	-	3
#3	5	-	-	-	-	4
#4	-	5	-	-	-	4
#5	2,5	-	-	-	2,5	4
#6	2,72	-	-	-	2,27	4
#7	2,27	-	-	-	2,72	4
#8	2,5	-	-	-	2,5	4
#9	2,5	-	-	-	2,5	3,9
#10	2,5	-	-	-	2,5	3,8
#11	4	-	-	-	-	3
#12	3,58	-	-	-	1,96	4
#13	3	-	-	-	2	4
#14	2,5	-	-	0,33	2,17	4
#15	2,5	-	0,58	-	1,92	4
#16 (ref.)	solo DER 732 como aditivo					

5 2) Preparación de la composición polimerizable

Como compuesto de benzoxazina (Box) se empleó una mezcla de dos compuestos de benzoxazina que consta de 60% en peso de Box-I y 40% en peso de Box-II respecto a la cantidad total de mezcla.



Box-I



Box-II

10 La composición polimerizable se preparó en un matraz de reacción de 500 ml. En éste se introdujeron 120 g del compuesto de benzoxazina (Box) arriba mostrado y 40 g de la resina epoxi cicloalifática CER 4221 (Achiewell). Se añadió, agitando, la cantidad correspondiente de compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano y, dado el caso, un catalizador de curado (sal dietilamínica del ácido trifluorometansulfónico, Nacure Super A233, King Industries).

15 La mezcla se homogeneizó agitándola al vacío (< 10 mbar) a 80°C durante 15 hasta 30 minutos y a continuación se almacenó en recipientes cerrados.

20 La tabla 12 muestra las proporciones de los componentes individuales en las composiciones polimerizables respecto a la cantidad total de la composición polimerizable.

Tabla 2: composiciones polimerizables

Composición polimerizable	Box [% en peso]	CER 4221 [% en peso]	Comp. de poliéter o comp. de referencia	Nacure Super A233 [% en peso] ^a
1 (ref.)	80	20	-	-
2 (ref.)	80	20	-	1
2a (ref.)	60	20	#16, 20% en peso	1
3	60	20	#1, 20% en peso	-
4	60	20	#2, 20% en peso	-
5	60	20	#3, 20% en peso	-
6	60	20	#4, 20% en peso	-
7	60	20	#5, 20% en peso	-
8	60	20	#13, 20% en peso	1
9	60	20	#6, 20% en peso	-
10	60	20	#7, 20% en peso	-
11	63,75	21,25	#8, 15% en peso	1
12	60	20	#8, 20% en peso	1
13	56,25	18,75	#8, 25% en peso	1
14	60	20	#9, 20% en peso	1
15	60	20	#10, 20% en peso	1
16	67,5	22,5	#19, 10% en peso	-
17	60	20	#12, 20% en peso	1
18	60	20	#14, 20% en peso	1
19	60	20	#15, 20% en peso	1

^a El dato de % en peso de Nacure Super A233 se refiere a la cantidad total de componentes de resina (Box + CER 4221 + compuesto de poliéter)

3) Datos mecánicos de los productos de polimerización de las composiciones polimerizables

5 Las composiciones polimerizables se endurecieron térmicamente en un autoclave a 180°C durante 90 minutos. A continuación las muestras curadas (productos de polimerización) se enfriaron hasta la temperatura ambiente y se caracterizaron mediante los siguientes métodos analíticos.

10 La resistencia a la flexión (flexural strength) y el módulo de flexión (flexural modulus) se determinaron según la norma ASTM D790, utilizando respectivamente una probeta de tamaño 90 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, extensión = 50,8 mm y velocidad = 1,27 mm/min.

15 El factor crítico de intensidad de tensiones K1c y el valor G1c (energía de fractura) se determinaron según la norma ASTM D5045-96, empleando la llamada "single edge notch bending (SENB) [*flexión con entalladura simple*]", con una probeta de tamaño 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, respectivamente.

Los datos mecánicos de los productos de polimerización de las composiciones polimerizables están resumidos en la tabla 3.

Tabla 3: datos mecánicos de los productos de polimerización de las composiciones polimerizables

Datos ↓ / Muestra →	1 (Ref.)	2 (Ref.)	2a (Ref.)	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Resistencia a la flexión [MPa]	139	133	149	120	141	144	152	135	134	148	158	157
Módulo de flexión [MPa]	4100	4315	4040	3300	3860	2850	4140	3970	3455	4050	4075	4105
K1c [MPa m ^{0.5}]	0,69	0,84	0,76	1,19	1,09	1,02	1,00	1,48	1,28	1,52	1,34	1,25
G1c [J/m ²]	103	145	128	377	270	342	211	488	416	503	385	337

Datos Muestra ↓ / →	12	13	14	15	16	17	18	19
Resistencia a la flexión [MPa]	148	152	150	151	139	148	153	164
Módulo de flexión [MPa]	4035	4075	4100	4140	3715	3845	4285	4310
K1c [MPa m ^{0.5}]	1,63	1,94	1,55	1,33	1,08	1,47	1,72	1,44
G1c [J/m ²]	576	821	511	377	273	496	609	429

5 La tabla 3 muestra que los productos de polimerización de la presente invención tienen valores K1c y G1c muy altos a un módulo de flexión elevado. Por tanto los datos mecánicos mostrados explican que los compuestos oligómeros o polímeros de poliéter, exentos de grupos uretano, son excelentes como modificadores de la resistencia al impacto para los sistemas resínicos basados en benzoxazina.

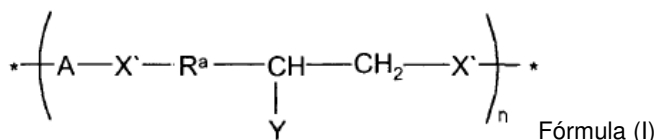
10 En cambio la composición de referencia (2a) que solo contiene un polipropilenglicoldiglicidiléter (DER 732) como aditivo presenta claramente peores características de fractura mecánica.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable que comprende

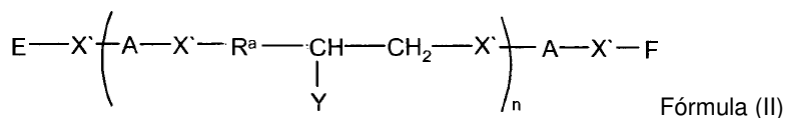
i) al menos un compuesto de benzoxazina y

5 ii) al menos un compuesto oligómero o polímero de poliéter, exento de grupos uretano, que incluye uno o más elementos estructurales de la fórmula general (I),

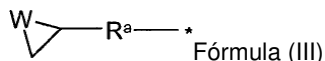


10 donde n es un número de 5 hasta 10000, cada radical R^a en cada unidad repetida representa con independencia de los demás un grupo conector divalente que comprende 1 hasta 100 átomos de C, cada radical X' en cada unidad repetida se escoge con independencia de los demás entre -O-, -S-, -NH- o un grupo carboxilo de la fórmula general -(C=O)O-, de modo que el átomo de C del grupo carboxilo siempre está unido con el radical A, cada radical Y en cada unidad repetida se elige con independencia de los demás entre -OH, -SH y -NH₂ y cada radical A en cada unidad repetida se elige con independencia de los demás entre K o L, donde K representa un radical divalente de compuestos aromáticos dihidroxilados después de eliminar ambos grupos hidroxilo y L un radical divalente de poliéteres después de eliminar dos grupos hidroxilo terminales, con la condición de que, respecto al número total de todos los radicales A en el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano, 20 hasta 80% de todos los radicales A representen K y 20 hasta 80% de todos los radicales A representen L.

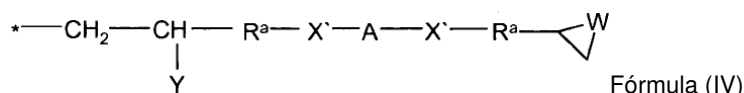
2. Composición polimerizable según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano se escoge entre los compuestos de la fórmula general (II),



donde E se elige entre hidrógeno y radicales de la fórmula general (III),



F se elige entre hidrógeno y radicales de la fórmula general (IV),



35 donde cada radical W se elige, independientemente de los demás, entre -O-, -S- o -NH- y los radicales A, X', R^a e Y, así como n, se definen como en la reivindicación 1.

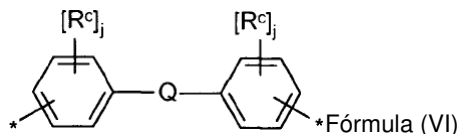
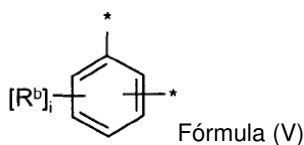
3. Composición polimerizable según la reivindicación 1 y/o 2, **caracterizada porque**, independientemente de los demás, cada radical R^a en las fórmulas (I), (II), (III) y/o (IV) representa un grupo metileno.

4. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** cada radical X' en las fórmulas (I), (II) y/o (IV) representa -O- independientemente de los demás.

5. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizada porque** el radical Y en las fórmulas (I), (II) y/o (IV) representa -OH-.

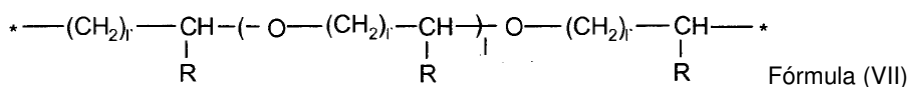
6. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizada porque** el radical W en la fórmula (III) y/o (IV) representa -O-.

7. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizada porque** K representa un radical que se elige entre los radicales divalentes de la fórmula general (V) y/o (VI).



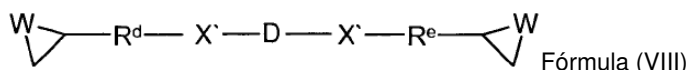
5 en las cuales i y j, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 4, R^b y R^c, independientemente entre sí, se eligen entre halógeno, alquilo C1-40, alqueno C2-40, alcoxi C1-40 y aralquilo C7-13 o radicales divalentes que convierten la estructura de fenilo en una correspondiente estructura de naftilo, y Q se escoge entre alqueno, oxígeno, azufre, sulfóxido, sulfona y un enlace covalente directo.

10 **8.** Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizada porque** L representa un radical que se elige entre los radicales divalentes de la fórmula general (VII),



15 en la cual l es un número de 0 hasta 5000, y cada l en la fórmula (VII) y en cada unidad repetida representa independientemente un número de 1 hasta 10 y cada R en la fórmula (VII) y en cada unidad repetida se escoge, con independencia de las demás, entre hidrógeno o grupos alquilo C1-12 lineales o ramificados, sustituidos en caso necesario.

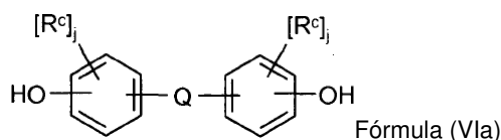
20 **9.** Composición polimerizable que comprende
 i) al menos un compuesto de benzoxazina y
 ii) al menos un compuesto oligómero o polímero de poliéter, exento de grupos uretano, obtenible por reacción de al menos un componente A con al menos un componente B,
 eligiendo el componente A del grupo formado por (A-1) compuestos aromáticos con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol aromáticos y
 25 (A-2) poliéteres con al menos dos grupos hidroxilo, carboxilo, amino o tiol terminales
 y el componente B del grupo constituido por (B-1) poliéteres con al menos dos grupos oxirano, aziridino o tiirano terminales y
 (B-2) compuestos aromáticos de la fórmula general (VIII)



30 donde cada radical R^d y R^e, independientemente entre sí, representa un grupo conector divalente que comprende 1 hasta 100 átomos de C, cada radical X' se elige, independientemente de los demás, entre -O-, -S-, -NH- o un grupo carboxilo de la fórmula general -(C=O)O-, de manera que el átomo de C del grupo carboxilo siempre está unido con el radical D, W se elige entre -O-, -S- o -NH- y el radical D comprende al menos un grupo aromático, con la condición de descartar la reacción exclusiva de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-1) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-2) y la reacción exclusiva de uno o más componentes correspondientes a la definición de (A-2) con uno o más componentes correspondientes a la definición de (B-1).
 35
 40

45 **10.** Composición polimerizable según la reivindicación 9, **caracterizada porque** el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano presenta al menos un grupo oxirano, aziridino y/o tiirano terminal, y/o al menos un grupo hidroxilo, amino y/o tiol terminal.

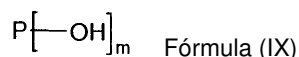
11. Composición polimerizable según la reivindicación 9 y/o 10, **caracterizada porque** el componente (A-1) se elige entre los compuestos de la fórmula general (VIa),



50 donde j representa un número de 0 hasta 4; R^c se elige entre halógeno, alquilo C1-40, alqueno C2-40, alcoxi C1-40

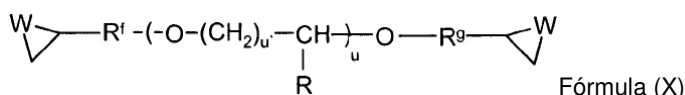
y aralquilo C7-13 y Q se escoge del grupo formado por alquileo, oxígeno, azufre, sulfóxido, sulfona y un enlace covalente directo.

- 5 **12.** Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 9 hasta 11, **caracterizada porque** el componente (A-2) se elige entre los compuestos de la fórmula general (IX),



10 donde m es un número de 2 hasta 100 y P representa un radical de poli(óxido de alquileo) m-valente.

- 10 **13.** Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 9 hasta 12, **caracterizada porque** el componente (B-1) se elige entre los compuestos de la fórmula general (X),



- 15 donde u es un número de 2 hasta 5000, cada u' en cada unidad repetida representa, con independencia de las demás, un número de 1 hasta 10, cada R en la fórmula (X) y en cada unidad repetida se elige, con independencia de los demás, entre hidrógeno y grupos alquilo C1-12 lineales o ramificados ocasionalmente sustituidos, cada radical R^f y R^g representa, respectiva e independientemente entre sí, un grupo conector divalente de 1 hasta 100 átomos de C y W se elige entre -O-, -S- o -NH-.

- 25 **14.** Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 13, **caracterizada porque** el compuesto oligómero o polímero de poliéter exento de grupos uretano tiene un peso molecular ponderal medio de 1000 hasta 100000 g/mol.

- 25 **15.** Producto de polimerización de la composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14.

- 30 **16.** Producto de polimerización según la reivindicación 15, **caracterizado porque** envuelve una capa o un haz de fibras tratadas con una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14, antes del endurecimiento.

- 35 **17.** Método para preparar un producto de polimerización según la reivindicación 16, que comprende las etapas siguientes:

- 35 a) preparación de una capa o de un haz de fibras;
 b) preparación de una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14;
 c) elaboración de un sistema compuesto, tratando una capa o un haz de fibras con la composición polimerizable;
 d) dado el caso, eliminación de la cantidad sobrante de composición polimerizable del sistema compuesto, obteniéndose el mencionado producto de polimerización al someter el sistema compuesto a temperatura elevada.

- 40 **18.** Adhesivo, masilla o recubrimiento que comprende una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14.

- 45 **19.** Uso de uno o más compuestos oligómeros o polímeros de poliéter exentos de grupos uretano, que forman parte de una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14, como modificadores de la resistencia al impacto para un producto de polimerización que lleva al menos un compuesto de benzoxazina polimerizable en forma polimerizada.