

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 514**

51 Int. Cl.:

C07F 9/40 (2006.01)

C08G 59/30 (2006.01)

C08G 77/30 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2009** **E 09745261 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013** **EP 2352742**

54 Título: **Derivados de silsesquioxano que contienen fósforo como pirorretardantes**

30 Prioridad:

03.11.2008 US 263704

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

27.03.2014

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**LIM, LISA, S.;
PYUN, EUMI y
RULE, JOSEPH, D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 451 514 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).

DESCRIPCION

Derivados de silsesquioxano que contienen fósforo como pirorretardantes

Campo de la técnica

La presente descripción se refiere en líneas generales a pirorretardantes y su uso en resinas epoxi.

- 5 Los pirorretardantes actuales usados en resinas epoxi presentan varios problemas. Por ejemplo, los pirorretardantes bromados y que contienen otros halógenos producen típicamente productos tóxicos y corrosivos. Los hidratos inorgánicos, que descomponen típicamente para producir agua, deben usarse típicamente en tan altas cantidades que comprometen las propiedades físicas de la resina epoxi. Además, los pirorretardantes basados en halógenos tienen el asunto de varias cuestiones regulatorias medioambientales.
- 10 La base de datos CA [en línea] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LIU, ANHUA ET AL LIU, ANHUA ET AL: "Preparation and application of bicyclic cage substituted silsesquioxane Preparation and application of bicyclic cage substituted silsesquioxane" obtenida de la base de datos STN números de acceso 2007:850912, XP002560455; -& CN 101 007 824 A (UNIV SOUTH CHINA TECH [CN]) 1. Agosto 2007 describe silsesquioxanos funcionalizados con fósforo y su uso como adyuvantes de resinas epoxi.

15 Sumario

La presente descripción proporciona un silsesquioxano que contiene fósforo representado por la fórmula



en la que

cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 representa independientemente un grupo hidrocarbonilo;

- 20 x representa un número entero de 1 a 8;

m es un número positivo menor de 1,5;

n y q son números positivos mayores de 0 y menores de 1; y

p es un número mayor o igual a 0 y menor de 1, donde $(n + p)/q$ está en el intervalo de 0,5 a 99, y además donde $(n + p + q) = 1$.

- 25 En algunas realizaciones, cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. En algunas realizaciones, cada uno de R^1 representa un grupo metilo, y cada uno de R^2 y R^3 se eligen independientemente entre el grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo, y un grupo isopropilo. En algunas realizaciones, x es 2. En algunas realizaciones, el silsesquioxano que contiene fósforo tiene un peso molecular medio dentro del intervalo de 500 a 10000 gramos por mol. En algunas
- 30 realizaciones, el silsesquioxano que contiene fósforo tiene un peso molecular medio dentro del intervalo de 1000 a 4000 gramos por mol.

Los silsesquioxanos de acuerdo con la presente descripción son útiles; por ejemplo, como pirorretardantes, y son especialmente útiles en combinación con un pirorretardante sin halógeno.

- 35 En consecuencia, en otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición curable que comprende una resina epoxi, una cantidad eficaz de componente curativo para el poliepóxido, y un silsesquioxano que contiene fósforo de acuerdo con la presente descripción.

En algunas realizaciones, la composición curable además comprende una cantidad eficaz de componente curativo para la resina termoendurecible. En algunas realizaciones, la resina termoendurecible comprende una resina epoxi curable.

- 40 Y además en otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición curada que comprende una resina termoendurecida y un silsesquioxano que contiene fósforo de acuerdo con la presente descripción.

Tal como se usa en este texto:

"grupo hidrocarbonilo" se refiere a un grupo univalente formado al retirar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo;

"no halogenado" significa libre de átomos de halógeno;

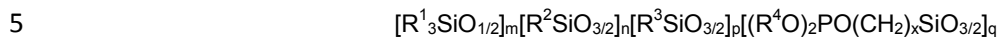
- 45 "termoendurecible" significa capaz de ser reticulado químicamente; y

"termoendurecido" significa suficientemente reticulado químicamente que no exhibirá masa fundida.

Descripción detallada

Los silsesquioxanos tienen redes formados por uniones Si-O-Si. Se forman comúnmente por condensación de uno más organosilanos (por ejemplo, derivados de trialcoxisilano).

Los silsesquioxanos de acuerdo con la presente descripción están representados por la fórmula



10 Cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 representan independientemente un grupo carbonilo. Los grupos hidrocarbonilo útiles incluyen grupos alifáticos (por ejemplo grupos alquilo lineales, cíclicos, y/o ramificados) y grupos aromáticos (por ejemplo, grupos arilo, aralquilo, o alcarilo). Los grupos hidrocarbonilo ejemplares incluyen: grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono como, por ejemplo, grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, isooctilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, y ciclopentilo; grupos arilo como, por ejemplo, fenilo; grupos aralquilo como por ejemplo, grupos metilfenilo y etilfenilo; grupos aralquilo como grupos feniletilo y fenilmetilo. Estas realizaciones en las que R^1 es un grupo metilo son típicamente deseables. Similarmente, estas realizaciones en las que R^2 y R^3 representan independientemente grupo(s) metilo, grupo(s) ciclohexilo, grupo(s) ciclopentilo, y grupo(s) isopropilo son típicamente deseables, especialmente en combinación con R^1 siendo un grupo metilo.

15 La variable x representa un número entero de 1 a 8; por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, u 8. Estas realizaciones en las que x es 2 son típicamente deseable.

La variable m representa un número positivo (que es, cualquier número mayor de cero) menor de 1,5; por ejemplo, 0,001, 0,01, 0,1, 0,3, 0,5, 0,75, 1, 1,25, ó 1,49.

20 Las variables n y q representan número positivos que son mayores de 0 y menores de 1; por ejemplo, 0,01, 0,1, 0,3, ó 0,5.

La variable p es un número mayor o igual a 0 y menor de 1; por ejemplo, 0, 0,01, 0,1, 0,3, 0,5, 0,75 ó 0,99.

Las variables x, m, n, p, y q, pueden usarse en cualquier combinación sujeta a dos restricciones:

(1) la cantidad $(n + p)/q$ está dentro del intervalo de 0,5 a 99; y

(2) la cantidad $(n + p + q)$ es igual a 1.

25 El silsesquioxano que contiene fósforo puede tener cualquier peso molecular coincidiendo con los criterios mencionados anteriormente. Como es típico en los silsesquioxanos, puede existir como un compuesto sencillo o como mezcla de silsesquioxanos que tienen diferentes pesos moleculares. En tales casos, es una práctica común en la técnica referirse a un peso molecular medio (por ejemplo, un peso molecular medio en número). Los silsesquioxanos que tienen un peso molecular medio en número dentro del intervalo de 500 a 10000 gramos por mol (por ejemplo, 1000 a 4000 gramos por mol) son típicamente y particularmente adecuados para uso como pirorretardantes en resinas termoendurecibles.

30 Los silsesquioxanos de acuerdo con la presente descripción pueden prepararse, por ejemplo, por condensación de los correspondientes trialcoxisilanos, que pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos o adquiridos de fuentes comerciales. En una síntesis representativa, los derivados de trialcoxisilano se combinan con ácido fórmico y se calientan a elevadas temperaturas (por ejemplo, aproximadamente 80°C) suficiente para retirar los subproductos alcohólicos generados por condensación de los trialcoxisilanos para formar el correspondiente silsesquioxano. Cualquier grupo silanol residual puede atraparse con grupos $(CH_3)_3Si-$; por ejemplo, por adición de hexametildisilazano o hexametildisiloxano. Los volátiles (incluido cualquier material de partida que no ha reaccionado) puede retirarse por calentamiento a vacío.

35 Cantidades respectivas de n, p, y q pueden controlarse al controlar la cantidad de los correspondientes trialcoxisilanos.

40 Los silsesquioxanos de acuerdo con la presente descripción son útiles; por ejemplo, como pirorretardantes, y son especialmente útiles en combinación con pirorretardantes no halogenados, donde puede ser posible bajar la cantidad total en peso del pirorretardante que es necesario que pase los ensayos estándar de la industria de pirorresistencia; por ejemplo, para obtener una clasificación UL94-V0 de una resina termoendurecida (de acuerdo con el método del ensayo UL 94 "Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", sección 8, Ensayo de Combustión Vertical 20 mm (actualizado el 22 de Mayo de 2001) emitido por Underwriters Laboratories of Northbrook, Illinois). Los ejemplos de pirorretardantes no halogenados incluyen: boehmita, organoboratos, organofosfatos, organofosfitos, y organofosfinatos (por ejemplo, como EXOLIT OP1230 y EXOLIT OP930 disponibles en Clariant Corp. de Charlotte, Carolina del Norte).

45 La presente descripción proporciona también una composición curable que comprende una resina termoendurecible, opcionalmente una cantidad eficaz de componente curativo para la resina termoendurecible, y un silsesquioxano que contiene fósforo de acuerdo con la presente descripción. Los ejemplos de resinas termoendurecibles incluyen

resinas epoxi (un componente y/o dos componentes), resinas uretano (un componente y/o dos componentes), resinas cianato, resinas fenólicas, y resinas acrílicas. De un modo deseado, para aplicaciones electrónicas la resina termoendurecible es de grado electrónico.

5 Las resinas termoendurecibles ejemplares incluyen una resina epoxi de dos componentes disponible como 3M SCOTCHCAST ELECTRICAL INSULATING RESIN 4 de la Compañía 3M de Saint Paul, Minnesota. Ejemplos de resinas epoxi útiles incluyen y 2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)-fenil]propano (diglicidil éter de bisfenol A) y materiales disponibles como EPON 828, EPON 1004, y EPON 1001F, comercialmente disponibles en Shell Chemical Co., DER-331, DER- 332 y DER-334, comercialmente disponibles en Dow Chemical Co. Otras resinas epoxi adecuadas incluyen éteres de glicidilo de fenol-formaldehído novolac (por ejemplo, DEN-43 and DEN-428, comercialmente disponibles en Dow Chemical Co.).

10 Opcionalmente, la resina termoendurecible puede contener uno o más endurecedores, iniciadores y/o catalizadores (colectivamente referidos en este texto como "componente curativo"), típicamente en una cantidad que es eficaz para la reticulación química de la resina termoendurecible (esto es, y cantidad eficaz de componente curativo). La elección del componente curativo y la cantidad para usar típicamente dependerá del tipo de resina termoendurecible elegida, y será bien conocida por el experto en la técnica. Componentes curativos ejemplares para resinas epoxi incluyen aminas (incluido imidazoles), mercaptanos, y ácidos de Lewis.

15 El silsesquioxano que contiene fósforo puede usarse en cualquier cantidad en composiciones curables y/o curadas de acuerdo con la presente descripción. Por ejemplo, el silsesquioxano que contiene fósforo puede estar presente en una cantidad en un intervalo de 1 a 20 por ciento en peso, típicamente 4 a 10 por ciento en peso, y más típicamente 4-8 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición curable y/o curada.

20 Las composiciones curables pueden formarse por simple mezcla; sin embargo, es deseable generalmente usar una técnica capaz de formar una dispersión uniforme. En una técnica, el piroretardante y/o silsesquioxano que contiene fósforo se mezclan con la resina termoendurecible usando un mezclador de alto cizallamiento como, por ejemplo, un mezclador de alta velocidad disponible como SPEEDMIXER DAC 150FVZ de FlackTek, Inc. de Landrum, Carolina del Sur.

25 Las composiciones curables pueden ser curadas, por ejemplo por medios convencionales bien conocidos en la técnica, incluido por mezcla (en el caso de resinas termoendurecibles de dos componentes), calentamiento, exposición a actínico o radiación térmica, o cualquiera de sus combinaciones para dar como resultado una composición curada.

30 Los objetivos y ventajas de esta descripción se ilustrarán posteriormente mediante los siguientes ejemplos no limitantes, pero sus materiales y cantidades particulares citadas en estos ejemplos, al igual que otras condiciones y, detalles, no pueden interpretarse para limitar indebidamente esta descripción.

Ejemplos

35 A menos que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes, relaciones, etc en los Ejemplos y el resto de especificaciones están en peso.

Los materiales usados en el ejemplo se enumeran en la Tabla 1 (a continuación).

Tabla 1

Hexiltrimetoxisilano se adquirió en TCI America de Portland, Oregón
Metiltrimetoxisilano se adquirió en Aldrich Chemical Co. de Milwaukee, Wisconsin
Hexametildisiloxano, hexametildisilazano y ácido fórmico se adquirieron en Alfa-Aesar Co. de Ward Hill, Massachusetts
Dietilfosfatoetiltriethoxisilano se adquirió en Gelest Inc., de Morrisville, Pennsylvania.
SC4 se refiere a 3M SCOTCHCAST ELECTRICAL INSULATING RESIN 4, que es una resina epoxi de dos componentes adquirida en 3M Company de St. Paul, Minnesota
OP1230 se refiere a EXOLIT OP1230 un piroretardante basado en una sal metálica de organofosfinato adquirida en Clariant Corp. de Charlotte, Carolina del Norte

UL94 Ensayo de Combustión Vertical 20 mm UL94

40 Se usó el UL 94 "Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", Sección 8, Ensayo de Combustión Vertical 20 mm (actualizado a 8 de Junio, 2000) emitido por Underwriters Laboratories of Northbrook, IL, excepto que solo se ensayaron el número de réplicas indicado. Los criterios resumidos para el ensayo se dan en la Tabla 2 (a continuación):

Tabla 2

Condiciones de los criterios	94 V-0	94 V-1	94 V-2
Tiempo de llama, T1 o T2	≤ 10 segundos	≤ 30 segundos	≤ 30 segundos
Tiempo de llama, T1 + T2	≤ 50 segundos	≤ 250 segundos	≤ 250 segundos
Tiempo de incandescencia, T3	≤ 30 segundos	≤ 60 segundos	≤ 60 segundos
¿Se quemó la muestra hasta el elemento de sujeción? Si/no	No	No	No
¿Gotearon de la muestra partículas en llamas que prendían el indicador de algodón? Si/no	No	No	Si

En la Tabla 2 (anterior) T1 se refiere al tiempo de persistencia de la llama después de la primera aplicación de llama. T2 se refiere al tiempo de persistencia de la llama después del tiempo de la segunda aplicación de llama. T3 se refiere al tiempo de resplandor después de la segunda aplicación de llama.

Ensayo de Combustión de Calorímetro de Cono

Los ensayos de Combustión de Calorímetro de Cono se hicieron de acuerdo con la norma ASTM E1354-08, "Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter" (2008). La velocidad de propagación del fuego (FIGRA, por sus siglas en inglés), que no está incluida en la norma ASTM E1354-08 se calculó como la tasa máxima de generación de calor dividida por el tiempo en el que se encontró la tasa máxima de generación de calor. El porcentaje de reducción de FIGRA se determinó usando una muestra de control ensayada el mismo día que la muestra a ensayar.

Ejemplo A comparativo

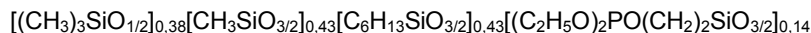
Metiltrimetoxisilano (100 gramos, 0,73 moles), hexiltrimetoxisilano (151,5 gramos 0,73 moles), y ácido fórmico (202,7 gramos, 4,40 moles) se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 1 litro con agitación magnética. El matraz se calentó a 70°C en un baño de aceite durante 35 minutos con destilación para recoger los subproductos volátiles. Luego se añadió hexametildisiloxano (96 gramos, 0,59 moles) y la solución se calentó en un baño de aceite a 65°C a reflujo durante 50 minutos. Los subproductos volátiles se retiraron luego a vacío. Se añadieron hexano (200 mL) y hexametildisilazano (97 g, 0,60 moles) y la solución se filtró por succión. Los componentes volátiles del filtrado se retiraron a vacío, primero a temperatura ambiente y luego calentando en un baño de aceite a 90°C. El producto resultante, Silsesquioxano A comparativo, era un líquido incoloro y viscoso. El análisis de ^1H NMR fue consistente con la siguiente fórmula



El peso molecular medio en número se midió por GPC en relación a los estándares de poliestireno como 680 gramos/mol.

Ejemplos 1

Metiltrimetoxisilano (15 gramos, 0,110 moles), hexiltrimetoxisilano (22,7 gramos 0,110 moles), dietilfosfatoetiltriethoxisilano (11,9 gramos, 0,036 moles) y ácido fórmico (35,4 gramos, 0,770 moles) se mezclaron en un matraz de fondo redondo de 250 mililitros, y se agitó magnéticamente en un baño de aceite a 80°C con destilación de los subproductos volátiles durante 25 minutos. Se añadió hexametildisiloxano (32 gramos, 0,197 moles) y la mezcla se agitó durante unos 65 minutos adicionales en un baño de aceite a 80°C. Los subproductos volátiles se retiraron a vacío. Luego se añadieron hexano (25 g) y hexametildisilazano (25 g, 0,155 moles) y la solución se agitó durante 35 minutos. Los productos volátiles se retiraron a vacío para dar Silsesquioxano 1 como un líquido incoloro y viscoso. El análisis de ^1H NMR fue consistente con la siguiente fórmula



El peso molecular medio en número se midió por GPC en relación a los estándares de poliestireno como 1600 gramos/mol.

Ensayo de piroresistencia

Se prepararon varias composiciones termoendurecibles y se ensayaron de acuerdo con el Ensayo de Combustión Vertical 20 mm UL94, combinando el(los) piroresistente(s) indicados en la resina epoxi SC4 en las cantidades indicadas en las Tablas 3 y 4 (a continuación). Todas las composiciones listadas en la Tabla 3 (a continuación) tenían T3= 0 segundos, no se quemaron hasta el elemento de sujeción, y no prendieron el algodón como en el UL 94 anterior. Todos los parámetros de la Tabla 4 están definidos en la norma ASTM E1354-08 excepto FIGRA (columna 7 en la Tabla 4). FIGRA = Velocidad de propagación del Fuego y se calcula como la tasa máxima de generación de calor (columna 5 en la Tabla 4) dividida por el tiempo en el que se encontró la tasa máxima de generación de calor (columna 6 en la Tabla 4). La reducción de FIGRA en la Tabla 4 es la diferencia de porcentaje de FIGRA por cada fila comparada con el control 100 partes de SC4 (fila 1). En la Tabla 4, MJ= megajulios; $\text{m}^2 =$

metro cuadrado; y kW = kilowatios. Las medidas del instrumento de calorímetro de cono tienen un error conocido del orden de +/- 10 por ciento.

Tabla 3

Ejemplo	Composición termoendurecible	Réplica	Ensayo de combustión vertical 20 mm UL 94	
			¿Gotea?	Pasa/Falla V0-V2
Ejemplo comparativo B1	94 partes SC4, 6 partes OP1230	1	No	Falla
		2	No	Falla
		3	No	Falla
		4	No	Falla
Ejemplo comparativo B2	93 partes SC4, 7 partes OP1230	1	No	Falla
		2	No	V1
Ejemplo comparativo B3	92 partes SC4, 8 partes OP1230	1	No	V1
		2	No	V1
Ejemplo comparativo C	93 partes SC4, 6 partes OP1230, 1 parte Silsesquioxano A comparativo	1	No	V1
		2	No	V0
Ejemplo 2	93 partes SC4, 6 partes OP1230, 1 parte Silsesquioxano 2	1	No	V0
		2	No	V0
Ejemplo 3	99 partes SC4, 1 parte Silsesquioxano 2	1	No	Falla
		2	No	Falla
Ejemplo 4	93 partes SC4, 7 partes Silsesquioxano 2	1	No	Falla
		2	No	V1

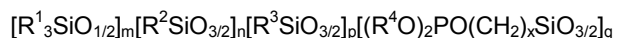
5

Tabla 4

Ejemplo	Composición termoendurecible	Generación total de calor MJ/m ²	Tasa media de generación de calor, kW/m ²	Tasa máxima de generación de calor, kW/m ²	Máximo a tiempo, segundos	FIGRA	Porcentaje de reducción de FIGRA
Ejemplo comparativo D	100 partes SC4	175	920	2006	145	13,83	0,0
Ejemplo comparativo B1	94 partes SC4, 6 partes OP 1230	150	484	707	205	3,45	75,6
Ejemplo comparativo B2	93 partes SC4, 7 partes OP 1230	133	408	852	215	3,96	71,6
Ejemplo comparativo B3	92 partes SC4, 8 partes OP 1230	129	389	710	230	3,09	77,8
Ejemplo comparativo C	93 partes SC4, 6 partes OP1230, 1 parte Silsesquioxano A comparativo	150	698	1379	155	8,90	37,1
Ejemplo 2	93 partes SC4, 6 partes OP1230, 1 parte Silsesquioxano 2 1% S-2	145	425	639	210	3,04	78,0
Ejemplo 3	99 partes SC4, 1 parte Silsesquioxano 2	162	662	1515	165	9,18	34,1
Ejemplo 4	93 partes SC4, 7 partes Silsesquioxano 2	155	378	613	110	5,57	60,0

REIVINDICACIONES

1. Un silsesquioxano que contiene fósforo representado por la fórmula



en la que

5 cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 representa independientemente un grupo hidrocarbonilo;

x representa un número entero de 1 a 8;

m es un número positivo menor de 1,5;

n y q son números positivos mayores de 0 y menores de 1; y

10 p es un número mayor o igual a 0 y menor de 1, donde $(n + p)/q$ está en el intervalo de 0,5 a 99, y además donde $(n + p + q) = 1$.

2. El silsesquioxano que contiene fósforo de la reivindicación 1, en el que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

15 3. El silsesquioxano que contiene fósforo de la reivindicación 1, en el que R^1 representa un grupo metilo; y cada uno de R^2 y R^3 se elige independientemente del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo, y un grupo isopropilo.

4. El silsesquioxano que contiene fósforo de la reivindicación 3, en el que x es 2.

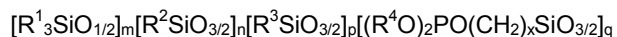
5. El silsesquioxano que contiene fósforo de la reivindicación 1, en el que el silsesquioxano que contiene fósforo tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de 500 a 10000 gramos por mol.

20 6. El silsesquioxano que contiene fósforo de la reivindicación 1, en el que el silsesquioxano que contiene fósforo tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de 1000 a 4000 gramos por mol.

7. Una composición curable que comprende:

una resina termoendurecible; y

un silsesquioxano que contiene fósforo representado por la fórmula



25 en la que

cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 representa independientemente un grupo hidrocarbonilo;

x representa un número entero de 1 a 8;

m es un número positivo menor de 1,5;

n y q son números positivos mayores de 0 y menores de 1; y

30 p es un número mayor o igual a 0 y menor de 1, donde $(n + p)/q$ está en el intervalo de 0,5 a 99, y además donde $(n + p + q) = 1$.

8. La composición curable de la reivindicación 7, que además comprende una cantidad eficaz de componente curativo para la resina termoendurecible.

35 9. La composición curable de la reivindicación 7, en la que la resina termoendurecible comprende una resina epoxi curable.

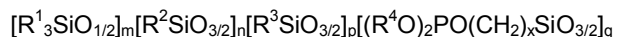
10. La composición curable de la reivindicación 7, en la que R^1 representa un grupo metilo; y cada uno de R^2 y R^3 se elige independientemente del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo, y un grupo isopropilo, y x es 2.

40 11. La composición curable de la reivindicación 7, en la que el silsesquioxano que contiene fósforo tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de 500 a 10000 gramos por mol.

12. Una composición curada que comprende:

una resina termoendurecida; y

un silsesquioxano que contiene fósforo representado por la fórmula



en la que

cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 representa independientemente un grupo hidrocarbonilo;

5 x representa un número entero de 1 a 8;

m es un número positivo menor de 1,5;

n y q son números positivos mayores de 0 y menores de 1; y

p es un número mayor o igual a 0 y menor de 1, donde $(n + p)/q$ está en el intervalo de 0,5 a 99, y además donde $(n + p + q) = 1$.

10 13. La composición curable de la reivindicación 12, en la que la resina termoendurecible comprende una resina epoxi curable.

14. La composición curada de la reivindicación 12, en la que R^1 representa un grupo metilo; y cada uno de R^2 y R^3 se elige independientemente del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo, y un grupo isopropilo, y x es 2.

15 15. La composición curada de la reivindicación 12, en la que el silsesquioxano que contiene fósforo tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de 500 a 10000 gramos por mol.