

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 626**

51 Int. Cl.:

**C08L 79/02** (2006.01)

**C08L 81/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2012 E 12700270 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2668238**

54 Título: **Resinas de benzoxazina**

30 Prioridad:

**25.01.2011 GB 201101302**

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

**04.03.2015**

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)  
300 Delaware Avenue  
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**WARD, STEVEN RICHARD;  
CROSS, PAUL y  
MASKELL, ROBIN**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 530 626 T3**

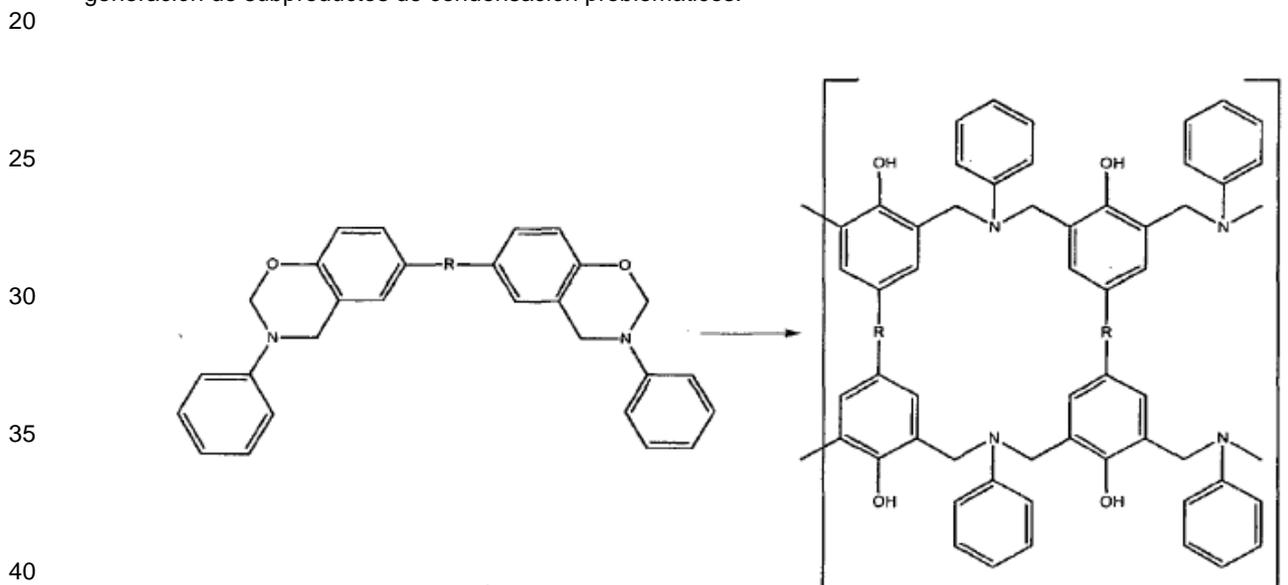
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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).

**Resinas de benzoxazina****Descripción****5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la preparación de moléculas que contienen sulfona terminadas en benzoxazina y a su uso como agentes compatibilizadores para agentes de endurecimiento en resinas de benzoxazina, además del uso de moléculas que contienen sulfona terminadas en benzoxazina como agentes de endurecimiento en resinas de benzoxazina por derecho propio.

**Antecedentes**

El uso de compuestos de benzoxazina en la preparación de resinas termoendurecibles ofrece varias ventajas, que incluyen su estabilidad en almacén relativamente larga, flexibilidad de diseño molecular, bajo coste, alta temperatura de transición vítrea, alto módulo, viscosidades relativamente bajas, retardo de la llama, baja absorción de humedad y encogimiento muy bajo. Además, debido a que su polimerización se efectúa mediante un mecanismo de apertura de anillo (como se muestra para benzoxazinas di-funcionales en el Esquema 1 a continuación), puede evitarse la generación de subproductos de condensación problemáticos.

**Esquema 1**

El documento WO-95/31447-A enseña la preparación de varios compuestos de benzoxazina en sistemas sin disolvente. Sin embargo, aunque las benzoxazinas tienen varias ventajas con respecto a otras matrices termoendurecibles, su principal desventaja es que generalmente son muy frágiles, y no hay matrices de benzoxazina puras comercialmente disponibles adecuadas para su uso en materiales compuestos de alto rendimiento. Normalmente, las benzoxazinas tienen una compatibilidad muy baja con los agentes de endurecimiento termoplásticos comúnmente usados, y esta incompatibilidad conduce a tanto dificultad en disolver el material termoplástico en la resina base durante la mezcla como a la separación de fases macroscópica del termoplástico durante el curado. El endurecimiento de sistemas de benzoxazina se ha limitado al uso de cauchos, monómeros de benzoxazina modificados y termoplásticos de bajo rendimiento, pero éstos también reducen las beneficiosas propiedades de las benzoxazinas, muy especialmente el módulo y la alta temperatura de transición vítrea.

Están comercialmente disponibles varios sistemas híbridos de benzoxazina (tales como los sistemas híbridos de benzoxazina-epoxi disponibles como resinas Araldite® MT), pero la adición del co-reactante (epoxi) puede anular algunas de las ventajas de las benzoxazinas. Actualmente no hay sistema de benzoxazina disponible que retenga todas las propiedades beneficiosas de las benzoxazinas puras, pero presenta una dureza adecuada para aplicaciones de alto rendimiento.

**Resumen**

Es un objetivo de la presente invención resolver uno o más de los problemas anteriormente mencionados. En particular, es un objetivo de la presente invención proporcionar una resina termoestable de benzoxazina que presente alta dureza y excelente módulo. Es otro objetivo de la presente invención proporcionar una resina

termoestable de benzoxazina que presente alta dureza y excelente módulo, en la que el componente de resina termoestable consiste en resina(s) de benzoxazina.

Según la presente invención, se proporciona una composición de polímero curable que comprende:

- (A) un componente precursor de resina de benzoxazina termoestable;
- (B) opcionalmente un componente de benzoxazina que contiene arilsulfona, y
- (C) un componente de agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona,

en la que en ausencia del componente (B), dicho componente (C) comprende uno o más grupos laterales y/o terminales de benzoxazina.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina termoestable derivada de la reacción de una composición que comprende los siguientes componentes, opcionalmente en presencia de un agente de curado:

- (A) un componente precursor de resina de benzoxazina termoestable;
- (B) opcionalmente un componente de benzoxazina que contiene arilsulfona; y
- (C) un componente de agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona,

en la que en ausencia del componente (B), dicho componente (C) comprende uno o más grupos laterales y/o terminales de benzoxazina.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra un ciclo de curado para una composición de polímero según un ejemplo.

Las FIG. 2 son fotografías de muestras de polímeros curados para comparación.

La FIG. 3 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) que muestra la morfología de partículas no uniforme de un agente de endurecimiento termoplástico en una matriz de resina.

La FIG. 4 es una imagen de SEM que muestra la morfología de partículas finas de un agente de endurecimiento termoplástico en una matriz de resina.

Descripción detallada

Como se usa en el presente documento, una "composición de polímero curable" se refiere a una composición antes del curado y una "composición de resina termoestable" se refiere a una composición después de curarse.

El componente (B) es un compuesto de benzoxazina que contiene arilsulfona monomérico u oligomérico de peso molecular relativamente bajo que interacciona con el componente precursor de resina de benzoxazina termoestable (A) y compatibiliza el componente termoplástico de poliarilsulfona (C) con la resina de matriz. Se cree que el componente (B) actúa cambiando los parámetros de solubilidad de la resina base, permitiendo controlar la morfología.

En una primera realización, el componente (C) no está funcionalizado con grupos terminales de benzoxazina, y el componente (B) es obligatorio. El agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona no funcionalizado (es decir, sin grupos terminales de benzoxazina) en esta realización se denomina más adelante el componente (C-i).

En una segunda realización, el componente (C) está funcionalizado con uno o más grupos terminales de benzoxazina y realiza funciones tanto de endurecimiento como de compatibilización. La formación de grupos de benzoxazina sobre el (los) extremo(s) de un agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona, que permite que el termoplástico reaccione en, y se compatibilizarse con, la resina de matriz termoestable (A). El agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona funcionalizado (es decir, que comprende grupos terminales de benzoxazina) en esta realización se denomina más adelante el componente (C-ii). En esta realización, el componente (B) puede o puede no estar presente, pero se prefiere que el componente (B) esté presente en aquellas realizaciones en las que el peso molecular promedio en número del componente (C) es aproximadamente 7000 o superior, particularmente aproximadamente 9000 o superior.

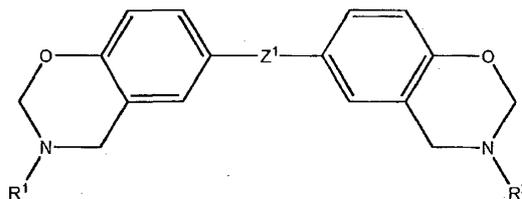
La presente invención permite usar resinas termoendurecibles de benzoxazina en materiales compuestos de alto rendimiento, por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales exigentes, compatibilizando agentes de endurecimiento termoplástico con la resina de benzoxazina, proporcionando así el endurecimiento sin reducir significativamente el módulo o la temperatura de transición vítrea de la resina de benzoxazina.

El componente precursor de resina de benzoxazina termoestable (A)

El componente precursor de resina de benzoxazina termoestable comprende uno o más compuestos de benzoxazina polimerizables. El compuesto de benzoxazina polimerizable puede ser mono-funcional, en el que hay

un único resto de benzoxazina en el compuesto, pero es preferentemente al menos di-funcional y contiene al menos dos restos benzoxazina en el compuesto, permitiendo la formación de reticulaciones. Los precursores tri-funcionales también están englobados dentro del alcance de la invención. En una realización preferida, el precursor es di-funcional y contiene dos restos benzoxazina. El componente precursor puede comprender una mezcla de uno o más compuestos de benzoxazina polimerizables mono-funcionales y/o uno o más compuestos de benzoxazina polimerizables di-funcionales y/o uno o más compuestos de benzoxazina polimerizables tri-funcionales y/o uno o más compuestos de benzoxazina polimerizables con mayor funcionalidad. En otra realización preferida, el componente precursor comprende una mezcla de uno o más compuestos de benzoxazina polimerizables mono-funcionales con uno o más compuestos de benzoxazina polimerizables di-funcionales.

Preferentemente, el precursor está seleccionado de compuestos de la fórmula (I) a continuación:



(I)

en la que:

$Z^1$  está seleccionado de un enlace directo,  $-C(R^3)(R^4)-$ ,  $-C(R^3)(\text{aril})-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-S(O)_2-$ , un heterociclo divalente y  $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$ , o los dos anillos de bencilo de los restos benzoxazina pueden estar condensados; y

$R^1$  y  $R^2$  están seleccionados independientemente de alquilo (preferentemente alquilo  $C_{1-8}$ ), cicloalquilo (preferentemente cicloalquilo  $C_{5-7}$ , preferentemente cicloalquilo  $C_6$ ) y arilo, en los que los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente sustituidos, por ejemplo, con grupos alquilo  $C_{1-8}$ , halógeno y amina, y preferentemente con alquilo  $C_{1-8}$ , y si están sustituidos, uno o más grupos sustituyentes (preferentemente un grupo sustituyente) puede estar presente sobre el uno o cada grupo cicloalquilo y arilo;

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  están seleccionados independientemente de H, alquilo  $C_{1-8}$  (preferentemente alquilo  $C_{1-4}$ , y preferentemente metilo) y alquilo halogenado (en el que el halógeno normalmente es cloro o flúor (preferentemente flúor) y en el que el alquilo halogenado es preferentemente  $CF_3$ ); y  $x$  y  $y$  son independientemente 0 ó 1.

En una realización,  $Z^1$  está seleccionado de un enlace directo,  $-C(R^3)(R^4)-$ ,  $-C(R^3)(\text{aril})-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ , un heterociclo divalente y  $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$ , o los dos anillos de bencilo de los restos benzoxazina pueden estar condensados.

Si  $Z^1$  está seleccionado de un heterociclo divalente, es preferentemente 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona, es decir, en el que el compuesto de fórmula (I) se deriva de fenoltaleína.

Si  $Z^1$  está seleccionado de  $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$ , entonces la cadena que enlaza los dos grupos benzoxazina puede comprender además, o estar opcionalmente interrumpida con, uno o más grupos arilo y/o uno o más grupos  $-C(R^7)(R^8)-$  (en la que  $R^7$  y  $R^8$  están seleccionados independientemente de los grupos definidos anteriormente en este documento para  $R^3$ ), a condición de que el o cada grupo metileno sustituido o sin sustituir no esté adyacente a otro grupo metileno sustituido o sin sustituir.

En una realización preferida, dicho grupo arileno es fenileno. En una realización, los grupos unidos al grupo fenileno pueden configurarse en posiciones para o meta los unos con respecto a los otros.

El grupo  $Z_1$  puede ser lineal o no lineal, y normalmente es lineal.

El grupo  $Z_1$  está preferentemente unido al grupo bencilo de cada uno de los restos benzoxazina en la posición para con respecto al átomo de oxígeno de los restos benzoxazina, como se muestra en la fórmula (I), y esta es la configuración isomérica preferida. Sin embargo, el grupo  $Z_1$  también puede unirse en cualquiera de las posiciones meta o la posición orto, en uno o ambos de los grupos bencilo en el compuesto de bis-benzoxazina. Así, el grupo  $Z_1$  puede unirse a los grupos bencilo en una configuración para/para; para/meta; para/orto, meta/meta u orto/meta. En una realización, el componente de resina de benzoxazina termoestable (A) comprende una mezcla de isómeros, preferentemente en el que la principal porción de la mezcla es el isómero para/para mostrado en la fórmula (I), y preferentemente ésta está presente en al menos el 75 % en moles, preferentemente al menos el 90 % en moles, y preferentemente al menos el 99 % en moles, de la mezcla isomérica total.

En una realización preferida, dicho grupo arilo es fenilo.

5 En una realización preferida, el precursor está seleccionado de compuestos en los que  $Z^1$  está seleccionado de  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH_2-$  y 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona, es decir, derivados de benzoxazina de bisfenol A, bisfenol F y fenoltaleína.

10 En una realización preferida, el precursor está seleccionado de compuestos en los que  $R^1$  y  $R^2$  están seleccionados independientemente de arilo, preferentemente fenilo. En una realización, el o cada grupo arilo puede estar sustituido, preferentemente en el que el (los) sustituyente(s) están seleccionados de alquilo  $C_{1-8}$ , y preferentemente en el que hay un único sustituyente presente sobre el o cada grupo arilo. Preferentemente,  $R^1$  y  $R^2$  están seleccionados independientemente de arilo sin sustituir, preferentemente fenilo sin sustituir.

15 Tales compuestos precursores de resina de benzoxazina pueden sintetizarse mediante la reacción entre un bisfenol, formaldehído y una amina usando técnicas convencionales muy conocidas en la técnica, por ejemplo, mediante los procedimientos desvelados en el documento WO-95/31447-A.

20 El (Los) compuesto(s) de benzoxazina polimerizable(s) mono-funcional(es) adecuado(s) puede(n) derivarse del producto de reacción de un fenol, una amina y formaldehído en el que los sustituyentes sobre la amina están seleccionados de aquellos definidos para R anteriormente en este documento.

25 El anillo de bencilo en el o cada grupo benzoxazina de los compuestos de benzoxazina polimerizables definidos en el presente documento puede sustituirse independientemente en cualquiera de las tres posiciones disponibles de cada anillo, y normalmente cualquier sustituyente opcional está presente en la posición orto con respecto a la posición de unión del grupo  $Z^1$ . Preferentemente, sin embargo, el anillo de bencilo sigue sin sustituir.

30 En otra realización, el compuesto de benzoxazina polimerizable está seleccionado de cualquiera de los compuestos de bis-benzoxazina desvelados en los documentos US-2008/0045688-A1 y US-2009/0054614-A1. En otra realización, el compuesto de benzoxazina polimerizable está seleccionado de cualquiera de los compuestos de tris-benzoxazina desvelados en el documento US-2008/0045688-A1.

El componente de agente de endurecimiento termoplástico (C)

35 El agente de endurecimiento termoplástico (C) comprende una o más poliarilsulfonas que comprenden unidades de repetición ligadas por éter, que comprende opcionalmente además unidades de repetición ligadas por tioéter, estando las unidades seleccionadas de:



40 y opcionalmente de:



45 en las que:

Ar es fenileno;

n = 1 a 2 y puede ser fraccionario;

50 a = 1 a 3 y puede ser fraccionario y si a supera 1, dichos grupos fenileno están ligados linealmente mediante un único enlace químico o un grupo divalente distinto de  $-SO_2-$  (preferentemente en el que el grupo divalente es un grupo  $-C(R^9)_2-$  en la que cada  $R^9$  puede ser igual o diferente y se selecciona de H y alquilo  $C_{1-8}$  (particularmente metilo)), o están condensados juntos, a condición de que la unidad de repetición  $-[ArSO_2Ar]_n-$  esté siempre presente en la poliarilsulfona en una proporción tal que en promedio al menos dos de dichas unidades  $-[ArSO_2Ar]_n-$  están en secuencia en cada cadena de polímero presente,

55 y en el que la poliarilsulfona tiene uno o más grupos laterales y/o terminales reactivos

Por "fraccionario" se hace referencia al valor promedio para una cadena de polímero dada que contiene unidades que tienen diversos valores de n o a.

60 En una realización, los grupos fenileno en las poliarilsulfonas están ligados mediante un enlace sencillo.

65 Los grupos fenileno en las poliarilsulfonas pueden estar sustituidos con uno o más grupos sustituyentes (R), cada uno independientemente seleccionado de grupos o restos  $C_{1-8}$  alifáticos de cadena ramificada o lineal o alifáticos saturados o insaturados que comprenden opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de O, S, N, o halo (por ejemplo Cl o F); y grupos que proporcionan hidrógeno activo, especialmente OH,  $NH_2$ ,  $NHR^a$  o  $-SH$ , en la que  $R^a$  es un grupo hidrocarburo que contiene hasta ocho átomos de carbono, o que proporcionan otra actividad de

reticulación, especialmente benzoxazina, epoxi, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno o etileno, como en vinilo, alilo o maleimida, anhídrido, oxazolona y monómeros que contienen insaturación.

5 Preferentemente, los grupos fenileno están en meta- o para- (preferentemente para). Puede estar presente una mezcla de conformaciones (particularmente conformaciones meta- y para-) a lo largo del esqueleto del polímero.

10 Preferentemente, la poliarilsulfona comprende una combinación de unidades de repetición de  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  y  $-\text{[Ar]}_a-$ , ligadas por enlaces éter y/o tio-éter, preferentemente por enlaces éter. Así, la poliarilsulfona comprende preferentemente una combinación de unidades de repetición ligadas por éter de poliétersulfona (PES) y poliéter-éter-sulfona (PEES).

15 Las proporciones relativas de las unidades de repetición  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  y  $-\text{[Ar]}_a-$  es tal que en promedio al menos dos unidades de repetición  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  están en sucesión mutua inmediata en cada cadena de polímero presente, y la relación de unidades  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  con respecto a unidades  $-\text{[Ar]}_a-$  está preferentemente en el intervalo 1:99 a 99:1, más preferentemente 10:90 a 90:10. Normalmente, la relación  $[\text{ArSO}_2\text{Ar}]_n:[\text{Ar}]_a$  está en el intervalo 75:25 a 50:50.

En una realización, las unidades de repetición preferidas en las poliarilsulfonas son:

20 (I):  $-\text{X-Ar-SO}_2\text{-Ar-X-Ar-SO}_2\text{-Ar-}$  (denominada el presente documento una "unidad de PES") y

(II):  $-\text{X-(Ar)}_a\text{-X-Ar-SO}_2\text{-Ar-}$  (denominada el presente documento una "unidad de PEES")

en las que:

25 X es O o S (preferentemente O) y puede diferenciarse de unidad a unidad; y la relación de unidades I : II está preferentemente en el intervalo de 10:90 a 80:20, más preferentemente en el intervalo de 10:90 a 55:45, más preferentemente en el intervalo de 25:75 a 50:50, y en una realización, la relación I : II está en el intervalo de 20:80 a 70:30, más preferentemente en el intervalo de 30:70 a 70:30, lo más preferentemente en el intervalo de 35:65 a 65:35.

30 Las proporciones relativas preferidas de las unidades de repetición de la poliarilsulfona pueden expresarse en términos del porcentaje en peso del contenido de  $\text{SO}_2$ , definido como 100 veces (peso de  $\text{SO}_2$ )/(peso de la unidad de repetición promedio). El contenido de  $\text{SO}_2$  preferido es al menos del 22, preferentemente del 23 al 25 %. Si  $a=1$ , esto se corresponde con la relación de PES/PEES de al menos 20:80, preferentemente en el intervalo 35:65 a 65:35.

40 La temperatura del flujo de poliéter-éter-sulfona es generalmente inferior a la de en la poliétersulfona correspondiente, pero ambas poseen propiedades mecánicas similares. Por consiguiente, la relación puede determinarse, determinando los valores para a y n anteriormente.

El documento US-6437080 desvela procedimientos para obtener tales composiciones a partir de sus precursores de monómero de manera que se aislen los precursores de monómero en el peso molecular seleccionado según se desee.

45 Las proporciones anteriores se refieren solo a las unidades mencionadas. Además de tales unidades, la poliarilsulfona puede contener hasta el 50 % molar, preferentemente hasta el 25 % molar, de otras unidades de repetición: los intervalos de contenido de  $\text{SO}_2$  preferidos se aplican entonces al polímero entero. Tales unidades pueden ser, por ejemplo, de fórmula:

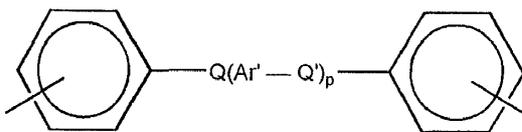


55 en la que L es un enlace directo, oxígeno, azufre,  $-\text{CO}-$  o un grupo divalente (preferentemente un radical de hidrocarburo divalente, preferentemente en el que el grupo divalente es un grupo  $-\text{C}(\text{R}^{12})_2-$  en la que cada  $\text{R}^{12}$  puede ser igual o diferente y se selecciona de H y alquilo  $\text{C}_{1-8}$  (particularmente metilo)).

60 Si la poliarilsulfona es el producto de la síntesis nucleófila, sus unidades pueden haberse derivado, por ejemplo, de uno o más bisfenoles y/o bis-tioles o fenol-tioles correspondientes seleccionados de hidroquinona, 4,4'-dihidroxibifenilo, resorcinol, dihidroxinaftaleno (2,6 y otros isómeros), 4,4'-dihidroxibenzofenona, 2,2'-di(4-hidroxifenil)propano y -metano. Si se usa un bis-tiol, puede formarse *in situ*, es decir, puede hacerse reaccionar un dihaluro con un sulfuro alcalino o polisulfuro o tiosulfato.

65 Otros ejemplos de tales unidades adicionales son de fórmula:

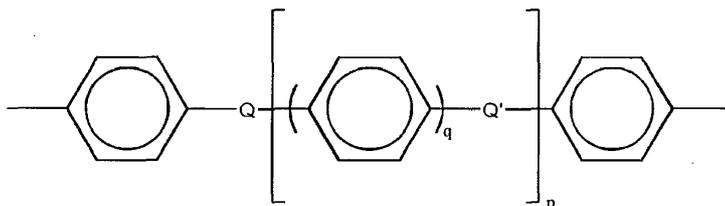
5



10

en la que Q y Q', que puede ser iguales o diferentes, son CO o SO<sub>2</sub>; Ar' es un radical divalente aromático; y p es 0, 1, 2 ó 3, a condición de que p no sea cero si Q es SO<sub>2</sub>. Ar' es preferentemente al menos un radical divalente aromático seleccionado de fenileno, bifenileno o terfenileno. Unidades particulares tienen la fórmula:

15



20

25

en la que q es 1, 2 ó 3. Si el polímero es el producto de la síntesis nucleófila, tales unidades pueden haberse derivado de uno o más dihaluros, por ejemplo, seleccionarse de 4,4'-dihalobenzofenona, 4,4'-bis(4-clorofenilsulfonyl)bifenilo, 1,4-bis(4-halobenzoil)benzeno y 4,4'-bis(4-halobenzoil)bifenilo. Pueden, por supuesto, haberse derivado parcialmente de los bisfenoles correspondientes.

35

40

45

50

55

La poliarilsulfona puede ser el producto de la síntesis nucleófila de halofenoles y/o halotiofenoles. En cualquier síntesis nucleófila, el halógeno, si es cloro o bromo, puede activarse por la presencia de un catalizador de cobre. Tal activación es frecuentemente innecesaria si el halógeno se activa por un grupo aceptor de electrones. En cualquier caso, el fluoruro es normalmente más activo que el cloruro. Cualquier síntesis nucleófila de la poliarilsulfona se lleva a cabo preferentemente en presencia de una o más sales de metales alcalinos, tales como KOH, NaOH o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en hasta el 10 % de exceso molar con respecto al estequiométrico. Como se observa anteriormente, la poliarilsulfona contiene uno o más grupos laterales y/o terminales reactivos, y en una realización preferida la poliarilsulfona contiene dos de tales grupos laterales y/o terminales reactivos. En una realización, la poliarilsulfona comprende un grupo lateral y/o terminal reactivo tal. Los grupos terminales reactivos pueden obtenerse por una reacción de monómeros o por la posterior conversión de polímeros de producto antes de, o posteriormente a, el aislamiento. Preferentemente, los grupos laterales y/o terminales reactivos son grupos que proporcionan hidrógeno activo, particularmente OH, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>b</sup> o -SH (en la que R<sup>b</sup> es un grupo de hidrocarburo que contiene hasta ocho átomos de carbono), o son grupos que proporcionan otra actividad de reticulación, particularmente benzoxazina, epoxi, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno o etileno, como en vinilo, alilo o maleimida, anhídrido, oxazolina y monómeros que contienen saturación. En una realización, los grupos laterales y/o terminales reactivos son de fórmula -A'-Y en la que A' es un enlace o un grupo de hidrocarburo divalente, preferentemente aromático, preferentemente fenilo. Ejemplos de Y son grupos que proporcionan hidrógeno activo, particularmente OH, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>b</sup> o -SH (en la que R<sup>b</sup> es un grupo de hidrocarburo que contiene hasta ocho átomos de carbono), o grupos que proporcionan otra actividad de reticulación, particularmente benzoxazina, epoxi, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno o etileno, como en vinilo, alilo o maleimida, anhídrido, oxazolina y monómeros que contienen saturación. Los grupos que proporcionan otra actividad de reticulación pueden unirse a los grupos Ar de la poliarilsulfona mediante un enlace directo, o mediante un éter, tioéter, sulfona, -CO- o enlace de radical de hidrocarburo divalente como se ha descrito anteriormente en este documento, lo más normalmente mediante un enlace éter, tioéter o sulfona. En otra realización, los grupos terminales, o más normalmente solo una proporción de los mismos, pueden seleccionarse de grupos halo (particularmente cloro). El componente (C) puede comprender una mezcla de poliarilsulfonas que tienen diferentes grupos terminales. En una realización, en la que las poliarilsulfonas del componente (C) comprenden una pluralidad de grupos terminales, al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, preferentemente al menos el 70 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles, y preferentemente al menos el 85 % en moles de los grupos terminales, serán de un tipo.

60

En el componente (C-i), el (los) grupo(s) lateral(es) y/o terminal(es) reactivo(s) está/n seleccionado/s preferentemente de grupos que proporcionan hidrógeno activo, particularmente NH<sub>2</sub>. Preferentemente, la poliarilsulfona comprende dos de tales grupos. En una realización, la poliarilsulfona comprende un grupo lateral y/o terminal reactivo tal.

65

En el componente (C-ii), la poliarilsulfona comprende al menos un grupo lateral y/o terminal reactivo seleccionado de benzoxazina, y preferentemente dos de tales grupos, que está/n preferentemente situado/s en uno o en cada extremo del esqueleto del polímero. Así, en el componente (C-ii), la poliarilsulfona normalmente se termina por grupos terminales de benzoxazina. También pueden estar presentes otro(s) grupo(s) lateral(es) y/o terminal(es) reactivo(s) seleccionado(s) de la lista anterior en este documento. En una realización, la poliarilsulfona comprende

un grupo lateral y/o terminal reactivo tal.

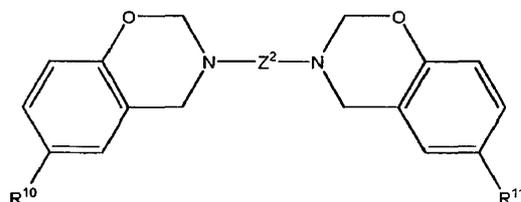
La introducción de grupos laterales y/o terminales de benzoxazina puede lograrse mediante la reacción convencional entre un alcohol, una amina y formaldehído. Así, el grupo benzoxazina del componente (C-ii) puede derivarse de una poliarilsulfona terminada en amina o una poliarilsulfona terminada en alcohol. Un grupo terminado en benzoxazina del componente (C-ii) derivado de una poliarilsulfona terminada en amina está unida a los grupos Ar de la poliarilsulfona mediante el átomo de N de la benzoxazina. Un grupo terminal de benzoxazina del componente (C-ii) derivado de una poliarilsulfona terminada en alcohol está unido al esqueleto de polímero mediante un átomo de carbono del anillo del anillo de bencilo de la benzoxazina, y puede unirse a un O, S, SO<sub>2</sub> u otro enlace como se describe en el presente documento, o a un grupo Ar.

El peso molecular promedio en número de la poliarilsulfona está adecuadamente en el intervalo 2000 a 60000. Preferentemente, el peso molecular de poliarilsulfonas adecuadas para su uso en la presente invención está en el intervalo de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 30.000, preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 15.000, preferentemente de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 13.000, y en una realización de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 12.000. En otra realización, el peso molecular promedio en número es de 9000 a 25000 (preferentemente 11000 a 25000). En una realización alternativa, el peso molecular promedio en número está en el intervalo de 3000 a 11000 (preferentemente 3000 a 9000). Tales poliarilsulfonas aumentan la dureza estructuralmente, además de por interacción química, cuando se comparan con la resina termoestable sola, proporcionando zonas del termoplástico duro entre zonas termoestables reticuladas. Si el peso molecular promedio en número de un componente funcionalizado de agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona (C-ii) (es decir, que comprende grupos terminales de benzoxazina) es al menos 7.000, y particularmente al menos 9.000, se prefiere que el componente (B) esté presente en la composición. Si el peso molecular promedio en número del componente (C-ii) está en el intervalo de 2.000 a aproximadamente 9.000, particularmente en el intervalo de 2.000 a aproximadamente 7.000, el componente (B) está opcionalmente presente.

La síntesis de compuestos según el componente (C) se describe adicionalmente en los documentos US-2004/0044141 y US-6437080.

#### El componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B)

El componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) comprende uno o más compuestos de benzoxazina que contienen arilsulfona. En una realización preferida, el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) comprende uno o más compuestos seleccionados de compuestos de fórmula general (II):



(II)

en la que Z<sup>2</sup> comprende una o más unidades de arilsulfona,  $-\text{[Ar-SO}_2\text{-Ar]}_n-$ , y opcionalmente comprende además una o más unidades de arileno  $-\text{[Ar]}_a-$ , en el que dicha(s) unidad(es) de arilsulfona y unidad(es) de arileno están ligadas por enlaces éter (-O-) y/o enlaces tio-éter (-S-), preferentemente por enlaces éter y opcionalmente también por enlaces tio-éter, y preferentemente por enlaces éter solo;

en la que Ar es fenileno;

n = 1 a 2 y puede ser fraccionario;

a = 1 a 3 y puede ser fraccionario y si a supera 1, dichos grupos fenileno están ligados linealmente mediante un único enlace químico o un grupo divalente distinto de -SO<sub>2</sub>- (preferentemente en la que el grupo divalente es un grupo -C(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>- en la que cada R<sup>9</sup> puede ser igual o diferente y se selecciona de H y alquilo C<sub>1-8</sub> (particularmente metilo)), o están condensados juntos;

y en la que R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> están seleccionados independientemente de H, alquilo (preferentemente alquilo C<sub>1-8</sub>), cicloalquilo (preferentemente cicloalquilo C<sub>5-7</sub>, preferentemente cicloalquilo C<sub>6</sub>) y arilo, en la que los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente sustituidos, por ejemplo, con grupos alquilo C<sub>1-8</sub>, halógeno y amina, y preferentemente con alquilo C<sub>1-8</sub>.

El grupo Ar en la fórmula (II) puede estar sustituido o sin sustituir, pero está preferentemente sin sustituir. Si está sustituido, uno o más grupos sustituyentes pueden estar presentes, y seleccionarse de, por ejemplo, grupos alquilo (preferentemente alquilo C<sub>1-4</sub>), hidrocarbilo insaturado y halógeno, y preferentemente de alquilo C<sub>1-4</sub>.

Preferentemente, el o cada grupo fenileno está en meta o para (y en una realización está en para). Puede estar

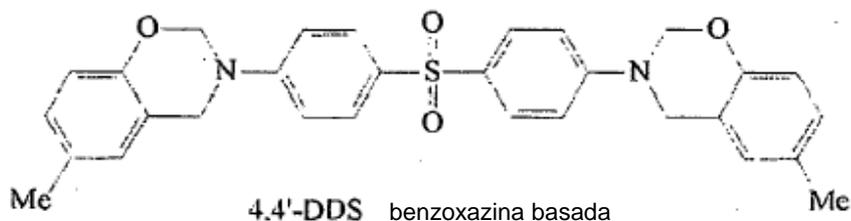
presente una mezcla de conformaciones (particularmente conformaciones meta y para).

El grupo Ar en la fórmula (II) está seleccionado independientemente del grupo Ar en el componente (C).

5 Algunos ejemplos de compuestos según la fórmula (II) son:

10

15



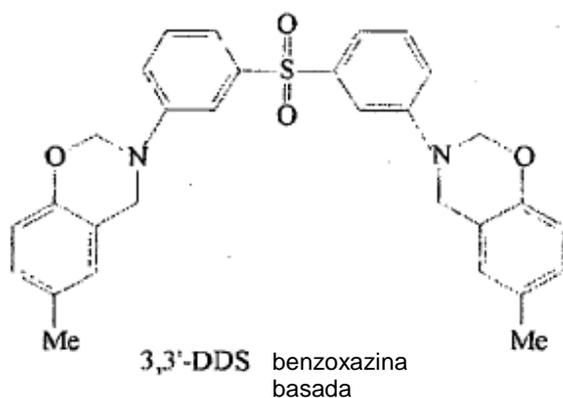
(II-a)

20

25

30

35



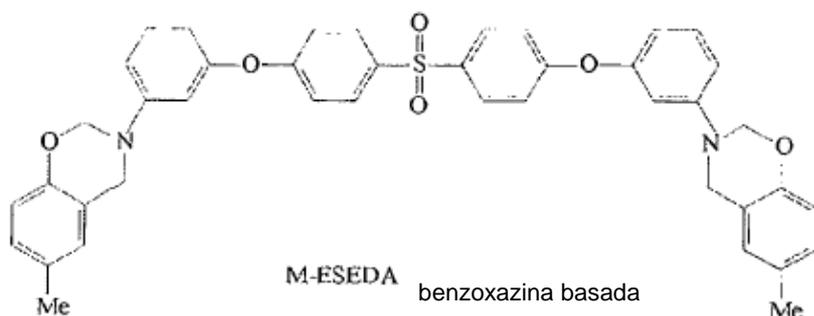
(II-b)

40

45

50

55



(II-c)

60

En otra realización, el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) comprende uno o más compuestos de fórmula general (II) en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son hidrógeno, y en la que el anillo de bencilo del grupo benzoxazina está adicionalmente sustituido en una o más de las posiciones disponibles, particularmente las posiciones 3 ó 5 con respecto al átomo de oxígeno, con grupo(s) sustituyente(s) seleccionados independientemente de alquilo, cicloalquilo y arilo, como se ha descrito anteriormente en este documento para  $R^{10}$  y  $R^{11}$ .

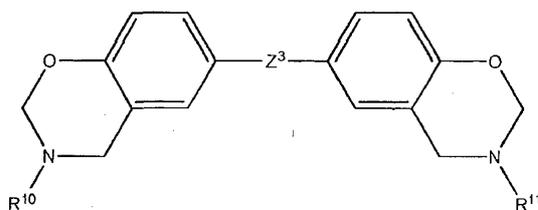
65

En otra realización, el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) comprende uno o más compuestos de fórmula general (II) en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están seleccionados independientemente de alquilo, cicloalquilo y arilo, y en la que el anillo de bencilo del grupo benzoxazina está adicionalmente sustituido en una o más de las posiciones disponibles, particularmente las posiciones 3 ó 5 con respecto al átomo de oxígeno, con grupo(s) sustituyente(s)

seleccionados independientemente de alquilo, cicloalquilo y arilo, como se ha descrito anteriormente en este documento para  $R^{10}$  y  $R^{11}$ .

Preferentemente, los grupos  $R^{10}$  y  $R^{11}$  serán los mismos sobre cada anillo de bencilo de los grupos benzoxazina, y/o la localización e identidad de cualquier grupo sustituyente adicional será la misma sobre cada anillo de bencilo de los grupos benzoxazina.

En una realización alternativa, el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) comprende uno o más compuestos seleccionados de los compuestos de fórmula general (III):



(III)

en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son como se definen para la fórmula (II), pero se seleccionan independientemente de los mismos, y  $Z^3$  está seleccionado del grupo que consiste en  $SO_2$  y  $Z^2$  como se define para la fórmula (II), pero se seleccionan independientemente del mismo.

El componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) puede comprender una mezcla de uno o más compuestos de fórmula (II) y uno o más compuestos de fórmula (III).

El peso molecular promedio en número de compuestos adecuados para su uso como componente (B) normalmente es hasta aproximadamente 2000.

Los compuestos terminados en benzoxazina pueden fabricarse según procedimientos conocidos, por ejemplo, el procedimiento desvelado en el documento WO-95/31447-A. En términos generales, una mezcla de los compuestos de fenol y amina (en cualquier relación estequiométrica o en relaciones con grandes excesos, dependiendo de la reactividad de los componentes y su forma física) se calienta a una temperatura entre aproximadamente 80 y 130 °C durante entre aproximadamente 30 minutos y 4 horas. El producto fundido se deja enfriar ligeramente, y a continuación se vierte caliente en éter dietílico con agitación. El producto puede recuperarse y purificarse por extracción con Soxhlet en éter dietílico durante 1-2 días, lavarse (por ejemplo, con disolución 0,1 M de NaOH a 70 °C durante 30 minutos y a continuación con agua) y secarse a vacío.

#### Composición termoestable y aplicaciones de la misma

El componente precursor de resina de benzoxazina termoestable (A) se hace reaccionar con el componente (C), opcionalmente en presencia del componente (B), como se ha descrito anteriormente en este documento, y opcionalmente en presencia de un agente de curado y/o catalizador, en cantidades relativas eficaces para proporcionar una composición de resina termoestable.

Cuando se usa, la proporción en peso del componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) normalmente está presente a no más de aproximadamente el 70 % en peso, normalmente no más de aproximadamente el 60 % en peso, normalmente no más de aproximadamente el 55 % en peso, y preferentemente al menos aproximadamente el 5 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 8 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 15 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 20 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 25 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 30 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 35 % en peso, y preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 70 %, más preferentemente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 %, y especialmente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 55 % en peso del peso total de los componentes (A), (B) y (C) en la composición. Cuando el componente (A) se usa en presencia del componente (B), la identidad de los componentes (A) y (B) es diferente.

La proporción en peso del agente de endurecimiento de poliarilsulfona termoplástico (componente (C)) normalmente está en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 70 %, más preferentemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 %, más preferentemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40 %, y especialmente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 20 % en peso del peso total de los componentes (A), (B) y (C) en la composición.

En la primera realización de la invención, el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) está

preferentemente presente en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 70 % en peso, preferentemente al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 15 % en peso, y de otro modo como se ha descrito anteriormente en este documento para los intervalos generales y preferidos para el componente (B), y el componente de poliarilsulfona termoplástico (C-i) está presente en el intervalo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 70 % en peso y de otro modo como se ha descrito anteriormente en este documento para los intervalos generales y preferidos para el componente (C). Los porcentajes son porcentajes en peso del componente con respecto al peso total de los componentes (A), (B) y (C) en la composición.

En la segunda realización de la invención, el componente de poliarilsulfona termoplástico terminado en benzoxazina (C-ii) normalmente está presente a no más de aproximadamente el 50 % en peso y de otro modo como se ha descrito anteriormente en este documento para los intervalos generales y preferidos para el componente (C). El componente de benzoxazina que contiene poliarilsulfona (B) está opcionalmente presente en las cantidades descritas anteriormente en este documento.

Las composiciones de polímero curables de la invención son térmicamente curables. La adición de agentes de curado y/o catalizadores es opcional, pero el uso de tales puede aumentar la tasa de curado y/o reducir las temperaturas de curado, si se desea. En una realización preferida, las composiciones de polímero curables descritas anteriormente en este documento se curan térmicamente sin el uso de agentes de curado o catalizadores.

En una realización, la composición comprende además uno o más diluyentes reactivos, por ejemplo, precursores de polímeros termoestables, que pueden ser útiles como adyuvante de procesamiento para los sistemas de resina de benzoxazina descritos anteriormente en este documento. Las resinas termoestables pueden seleccionarse del grupo que consiste en una resina epoxi, una resina de adición-polimerización (especialmente una resina de bis-maleimida), una resina de condensado de formaldehído (especialmente una resina de formaldehído-fenol), una resina de cianato, una resina de isocianato, una resina fenólica y mezclas de dos o más de las mismas. Preferentemente, los polímeros termoestables son resinas epoxi, fenólicas o de éster de cianato, particularmente resinas epoxi y fenólicas, y particularmente resinas epoxi. Una resina epoxi es preferentemente una resina epoxi derivada del derivado de mono o poli-glicidilo de uno o más del grupo de compuestos que consiste en diaminas aromáticas, monoaminas primarias aromáticas, aminofenoles, fenoles polihidroxilados, alcoholes polihidroxilados, poliácidos carboxílicos y similares, o una mezcla de los mismos. Ejemplos de resinas de adición-polimerización son acrílicas, vinilos, bis-maleimidadas y poliésteres insaturados. Ejemplos de resinas de condensado de formaldehído son urea, melamina y fenoles. Si están presentes, la resina termoestable en la composición comprende al menos un precursor de resina epoxi, de éster de cianato o fenólica, que es líquido a temperatura ambiente, por ejemplo, como se ha desvelado en los documentos EPA-0311349, EP-A-0365168, EP-A-0486197 o en US-6013730.

Una resina epoxi puede seleccionarse de N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (por ejemplo, calidades MY 9663, MY 720 o MY 721; Ciba-Geigy); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-aminofenil)-1,4-diiso-propilbenceno (por ejemplo, EPON 1071; Chell Chemical Co.); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno (por ejemplo EPON 1072; Chell Chemical Co.); éteres de triglicidilo de p-aminofenol (por ejemplo, MY 0510; Ciba-Geigy), éteres de diglicidilo de materiales basados en bisfenol A tales como 2,2-bis(4,4'-dihidroxifenil)propano (por ejemplo, DE R 661 (Dow), o Epikote 828 (Shell)) y resinas Novolak preferentemente de viscosidad 8-20 Pa s a 25 °C; éteres de glicidilo de resinas de novolaca de fenol (por ejemplo, DEN 431 o DEN 438; Dow); 1,2-ftalato de diglicidilo (por ejemplo, GLY CEL A-100); derivado de diglicidilo de dihidroxidifenilmetano (bisfenol F) (por ejemplo, PY 306; Ciba Geigy). Otros precursores de resina epoxi incluyen cicloalifáticos tales como carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexano (por ejemplo CY 179; Ciba Geigy) y aquellos en la gama "Bakelite" de Union Carbide Corporation.

Puede seleccionarse una resina de éster de cianato de uno o más compuestos de la fórmula central  $\text{NCOAr}(Y_x\text{Ar}_m)_q\text{OCN}$  y oligómeros y/o ésteres de policianato y combinaciones de los mismos en la que Ar es un aromático único o condensado o aromáticos sustituidos y combinaciones de los mismos y el núcleo entremedias ligado en la posición orto, meta y/o para y  $x = 0$  a 2 y  $m$  y  $q = 0$  a 5 independientemente. El Y es una unidad de enlace seleccionada del grupo que consiste en oxígeno, carbonilo, azufre, óxidos de azufre, enlace químico, aromático ligado en posiciones orto, meta y/o para y/o  $\text{CR}_1\text{R}_2$  en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son hidrógeno, alcanos halogenados, tales como los alcanos fluorados y/o aromáticos sustituidos y/o unidades de hidrocarburo en las que dichas unidades de hidrocarburo están individualmente o múltiplemente ligadas y consisten en hasta 20 átomos de carbono para cada  $\text{R}_1$  y/o  $\text{R}_2$  y  $\text{P}(\text{R}_3\text{R}_4\text{R}'_4\text{R}_5)$  en la que  $\text{R}_3$  es alquilo, arilo, alcoxi o hidroxilo,  $\text{R}'_4$  puede ser igual a  $\text{R}_4$  y un oxígeno sencillamente enlazado o enlace químico y  $\text{R}_5$  es oxígeno doblemente enlazado o enlace químico o  $\text{Si}(\text{R}_3\text{R}_4\text{R}'_4\text{R}_6)$  en la que  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}'_4$  se definen como en  $\text{P}(\text{R}_3\text{R}_4\text{R}'_4\text{R}_5)$  anteriormente y  $\text{R}_6$  se define similar a  $\text{R}_3$  anteriormente. Opcionalmente, el termoestable puede consistir esencialmente en ésteres de cianato de novolacas derivadas de fenol/formaldehído o derivados de dicitropentadieno de las mismas, un ejemplo de las cuales es XU71787 comercializado por Dow Chemical Company. Se apreciará que las definiciones de los grupos R en las resinas de cianato descritas en este párrafo son completamente distintas de las definiciones de los grupos R en los componentes A y la fórmula (I) de la presente invención.

Puede seleccionarse una resina fenólica de cualquier resina de condensado de aldehído derivada de aldehídos tales como metanal, etanal, benzaldehído o furfuraldehído y fenoles tales como fenol, cresoles, fenoles dihidroxilados, clorofenoles y alquil  $\text{C}_{1-9}$ -fenoles, tales como fenol, 3- y 4-cresol (1-metil-3- y 4-hidroxibenceno), catecol (2-

hidroxifenol), resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) y quinol (1,4-dihidroxibenceno). Las resinas fenólicas preferidas comprenden cresol y fenoles de novolaca.

Se prefiere un agente de curado en aquellas realizaciones de la invención que comprenden un diluyente reactivo. El agente de curado se selecciona adecuadamente de agentes de curado conocidos, por ejemplo, como se desvela en los documentos EPA-0311349, EP-A-0486197, EP-A-0365168 o en US-6013730, tales como un compuesto de amino que tiene un peso molecular de hasta 500 por grupo amino, por ejemplo, una amina aromática o un derivado de guanidina. Ejemplos particulares son 3,3'- y 4-,4'-diaminodifenilsulfona (DDS); metilendianilina; bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno (disponible como EPON 1062 de Chell Chemical Co.); bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno (disponible como EPON 1061 de Chell Chemical Co.); 4-clorofenil-N,N-dimetil-urea (por ejemplo, Monuron); 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-urea (por ejemplo, Diuron™) y dicianodiamida (Amicure™ CG 1200; Pacific Anchor Chemical). Son particularmente útiles extensores de cadenas de bisfenol, tales como bisfenol-S o tiodifenol, como agentes de curado para resinas epoxi.

La composición de polímero curable puede comprender un agente de curado y catalizador, por ejemplo, como se desvela en el documento US-6265491. También pueden usarse catalizadores alternativos, normalmente un ácido o base de Lewis, como es convencional en la materia.

Si se usan diluyentes reactivos como se ha descrito anteriormente, entonces el diluyente reactivo normalmente está presente a aproximadamente el 20-40 % en peso del peso del componente (A) en la composición, y el agente de curado normalmente está presente a aproximadamente el 5-20 % en peso del peso de componente (A) en la composición.

Según otro aspecto de la invención se proporciona un material compuesto que comprende, o derivable de, las composiciones de resina termoestable y composiciones de polímero curable descritas anteriormente en este documento.

Las composiciones descritas en el presente documento son particularmente adecuadas para la fabricación de estructuras, que incluyen estructuras de soporte o resistentes al impacto. Para este fin, las composiciones pueden contener un agente de refuerzo tal como fibras. Las fibras pueden añadirse cortas o cortadas normalmente de longitud de fibra media no superior a 2 cm, por ejemplo, aproximadamente 6 mm. Alternativamente, y preferentemente, las fibras son continuas y pueden, por ejemplo, ser fibras unidireccionalmente dispuestas o una tela tejida, es decir, el material compuesto comprende un material preimpregnado. Pueden utilizarse combinaciones de tanto fibras cortas y/o cortadas como fibras continuas. Las fibras pueden estar encoladas o sin encolar. Las fibras pueden añadirse normalmente a una concentración del 5 al 35, preferentemente al menos del 20 %, en peso. Para aplicaciones estructurales se prefiere usar fibra continua, por ejemplo, vidrio o carbono, especialmente del 30 al 70, más especialmente del 50 al 70 % en volumen.

La fibra puede ser orgánica, especialmente de polímeros rígidos tales como poliparafenilentereftalamida, o inorgánica. Entre las fibras inorgánicas, pueden usarse fibras de vidrio tales como "E" o "S", o alúmina, circonia, carburo de silicio, otros compuestos cerámicos o metales. Una fibra de refuerzo muy adecuada es el carbono, especialmente como grafito. Las fibras de grafito que se ha encontrado que son especialmente útiles en la invención son aquellas suministradas por Cytec bajo las denominaciones comerciales T650-35, T650-42 y T300; aquellas suministradas por Toray bajo la denominación comercial T800-HB; y aquellas suministradas por Hexcel bajo las denominaciones comerciales AS4, AU4, IM 8 e IM 7.

La fibra orgánica o de carbono está preferentemente sin encolar o está encolada con un material que es compatible con la composición según la invención, en el sentido de ser soluble en la composición de precursor líquido sin reacción adversa o de unión tanto a la fibra como a la composición termoestable/termoplástica descrita en el presente documento. En particular, se prefieren las fibras de carbono o de grafito que están sin encolar o están encoladas con precursor de resina o (poli)arilsulfona. La fibra inorgánica preferentemente está encolada con un material que se enlaza tanto con la fibra como con la composición de polímero; ejemplos son los agentes de acoplamiento de organosilano aplicados a fibra de vidrio.

La composición puede contener adicionalmente una cantidad relativamente menor de agentes de endurecimiento convencionales, es decir, el componente (C) definido anteriormente en este documento constituye la principal porción de los agentes de endurecimiento presentes, y en una realización el componente (C) es el único agente de endurecimiento presente. Agentes de endurecimiento convencionales incluyen agentes de endurecimiento en partículas, por ejemplo, agregados tales como perlas de vidrio, partículas de caucho y perlas de vidrio recubiertas con caucho, carga tal como politetrafluoroetileno, sílice, grafito, nitruro de boro, mica, talco y vermiculita, pigmentos, agentes de nucleación y estabilizadores tales como fosfatos. También pueden usarse cauchos líquidos que tienen grupos reactivos. El total de tales materiales y cualquier agente de endurecimiento fibroso en la composición normalmente es al menos del 20 % en volumen, como porcentaje del volumen total de la mezcla de poli(aril)sulfona/termoestable. Los porcentajes de las fibras y tales otros materiales se calculan basándose en la composición total después de la reacción o procesamiento a las temperaturas definidas más adelante.

Preferentemente, los materiales compuestos se obtienen de una composición curable preparada mezclando el precursor de resina de benzoxazina termoestable, el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona, y opcionalmente la poliarilsulfona, y (en alguna etapa) cualquier agente de endurecimiento fibroso y otros materiales. Puede estar presente un disolvente para ayudar en el procesamiento. El disolvente y la proporción del mismo se eligen de manera que la mezcla de los componentes forme al menos una emulsión estable, preferentemente una disolución aparentemente monofásica estable. La relación de disolvente con respecto a la combinación de componente (C) y (si se usa) el componente (B) está adecuadamente en el intervalo 5:1 a 20:1 en peso. Preferentemente, se usa una mezcla de disolventes, por ejemplo de un hidrocarburo halogenado y un alcohol, en una relación adecuadamente en el intervalo 99:1 a 85:15. Convenientemente, los disolventes en una mezcla tal deben hervir por debajo de 100 °C a 1 atm de presión y deben ser mutuamente miscibles en las proporciones usadas. Alternativamente, los componentes pueden juntarse por fusión en caliente y/o alto cizallamiento.

La mezcla se agita hasta que sea suficientemente homogénea. Después se elimina cualquier disolvente mediante evaporación para dar una composición de resina. La evaporación es adecuadamente a 50-200 °C y, al menos en sus etapas finales, puede ser a presión inferior a la atmosférica, por ejemplo, en el intervalo 13,33 Pa a 1333 Pa (0,1 a 10 mm de Hg). La composición de resina contiene preferentemente hasta el 5 % en peso/peso de disolvente volátil, para ayudar al flujo cuando se usa para impregnar fibras. Este disolvente residual se eliminará en contacto con los rodillos en caliente de la máquina de impregnación.

Adecuadamente, la composición en forma de una disolución de resina se transfiere sobre un molde adecuado o herramienta para la preparación de un panel, material preimpregnado o similares, habiendo sido precalentado el molde o herramienta a una temperatura de desgasificación deseada. La emulsión estable se combina con cualquier material o agente de refuerzo, endurecimiento, relleno, nucleante o similares, y se eleva la temperatura para iniciar el curado de la misma. Adecuadamente, el curado se lleva a cabo a temperatura elevada de hasta 200 °C, preferentemente en el intervalo de 160 a 200 °C, más preferentemente a aproximadamente 170-190 °C, y con uso de presión elevada para contener los efectos de deformación de los gases de escape, o para contener la formación de huecos, adecuadamente a presión de hasta 10 bar, preferentemente en el intervalo de 3 a 7 bar abs. Adecuadamente, la temperatura de curado se obtiene calentando a hasta 5 °C/min, por ejemplo, 2 °C a 3 °C/min y se mantiene durante el periodo requerido de hasta 9 horas, preferentemente hasta 6 horas, por ejemplo 3 a 4 horas. Se libera la presión y la temperatura se reduce por enfriamiento a hasta 5 °C/min, por ejemplo, hasta 3 °C/min. El curado posterior a temperaturas en el intervalo de 190 °C a 200 °C puede realizarse, a presión atmosférica, empleando tasas de calentamiento adecuadas para mejorar la temperatura de transición vítrea del producto o de otro modo. El molde o herramienta puede construirse de cualquier material adecuado, por ejemplo, un poliéster insaturado o resina termoestable tal como epoxi o bis-maleimidadas que tienen una resistencia al calor superior a la temperatura de formación que va a emplearse. El refuerzo se proporciona adecuadamente en forma de fibras de vidrio. Pueden prepararse moldes de material compuesto de manera convencional para su uso según la presente invención.

La composición, posiblemente que contiene algo de disolvente volátil ya presente o recientemente añadido, puede usarse, por ejemplo, como adhesivo o para recubrir superficies o para preparar estructuras sólidas colando posiblemente en un estado espumado. El refuerzo con fibras cortas puede incorporarse con la composición antes del curado de la misma. Preferentemente, se prepara una composición reforzada con fibra pasando esencialmente fibra continua en contacto con tal composición de resina. El agente de refuerzo fibroso impregnado resultante puede usarse solo o junto con otros materiales, por ejemplo, otra cantidad del mismo precursor de polímero o de resina o mezcla o diferente, para formar un artículo moldeado. Esta técnica se describe en más detalle en los documentos EPA-56703, 102158 y 102159.

Otro procedimiento comprende formar composición incompletamente curada en película, por ejemplo, por moldeo por compresión, extrusión, colada del fundido o colada en correas, laminar tales películas en agente de refuerzo fibroso en forma de, por ejemplo, una estera no tejida de fibras relativamente cortas, una tela tejida o fibra esencialmente continua en condiciones de temperatura y presión suficientes para hacer que la mezcla fluya e impregnar las fibras y curar el laminado resultante.

Las capas de agente de refuerzo fibroso impregnadas, especialmente como se preparan mediante el procedimiento de uno o más de los documentos EP-A 56703, 102158, 102159, pueden laminarse juntas por calor y presión, por ejemplo, por autoclave, vacío o moldeo por compresión o por rodillos calentados, a una temperatura por encima de la temperatura de curado de la resina termoendurecible o, si el curado ya ha tenido lugar, por encima de la temperatura de transición vítrea de la mezcla, convenientemente al menos a 180 °C y normalmente hasta 200 °C, y a una presión en particular superior a 1 bar, preferentemente en el intervalo de 1-10 bar.

El laminado de múltiples capas resultante puede ser anisotrópico en el que las fibras son continuas y unidireccionales, orientadas esencialmente paralelas entre sí, o cuasi-isotrópicas en cada capa del cual las fibras están orientadas un ángulo, convenientemente 45° como en la mayoría de los laminados cuasi-isotrópicos, pero posiblemente, por ejemplo, 30° o 60° o 90° o intermedios, con respecto a aquellos en las capas por encima y por debajo. Pueden usarse orientaciones intermedias entre laminados anisotrópicos y cuasi-isotrópicos, y de combinación. Laminados adecuados contienen al menos 4, preferentemente al menos 8, capas. El número de capas

depende de la aplicación para el laminado, por ejemplo, a la resistencia requerida, y pueden ser deseables laminados que contienen 32 o incluso más, por ejemplo, varios cientos, de capas. Puede haber agregados, como se ha mencionado anteriormente, en regiones interlaminares. Las telas tejidas son un ejemplo de cuasi-isotrópicas o intermedias entre anisotrópicas y cuasi-isotrópicas.

5 La composición de polímero curable está preferentemente adaptada para curarse a una temperatura inferior a aquella a la que el material que constituye el molde o herramienta sobre o en el que pretende curarse la composición de resina se vuelve de algún modo sensible al calor.

10 Un procedimiento para la fabricación de una resina termoestable comprende disponer la composición en un molde o herramienta adecuado, o estado equivalente en el que va a formarse, someter la composición a la temperatura elevada deseada a presión adecuada, por ejemplo a presión atmosférica, y mantener la temperatura durante un periodo requerido, como se define anteriormente en este documento.

15 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un material preimpregnado que comprende una composición de resina termoestable como se define anteriormente en este documento y fibras continuas, particularmente un material preimpregnado obtenido mediante un procedimiento como se define anteriormente en este documento.

20 También se desvela un material compuesto que comprende un material preimpregnado como se define anteriormente en este documento. El material compuesto puede comprender materiales preimpregnados laminados juntos por calor y presión, por ejemplo por autoclave, moldeo por compresión, o por rodillos calentados, a una temperatura por encima de la temperatura de curado de la composición de polímero.

25 La presente invención es aplicable a la fabricación de materiales compuestos por tecnología convencional de materiales preimpregnados y también por tecnología de infusión de resina (como se describe, por ejemplo, en el documento US-2004/0041128). La infusión de resina es un término genérico que cubre técnicas de procesamiento tales como moldeo por transferencia de resina (RTM), infusión de resina líquida (LRI), moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM), infusión de resina con utillaje flexible (RIFT), infusión de resina asistida por vacío (VARI), infusión de película de resina (RFI), infusión de resina controlada a presión atmosférica (CAPRI), VAP (procedimiento asistido por vacío) e inyección en línea única (SLI). Los materiales compuestos descritos en el presente documento incluyen particularmente materiales compuestos formados mediante el uso de velos termoplásticos solubles en resina en un procedimiento de infusión de resina como se ha descrito en el documento US-2006/0252334. En una realización, el material compuesto se fabrica mediante infusión de resina en la que una estructura de soporte que comprende fibras de refuerzo estructurales (secas) y el elemento de velo termoplástico soluble en resina se coloca en una bolsa, molde o herramienta para proporcionar una preforma, una composición de matriz de resina curable se inyecta/infunde directamente en las fibras de refuerzo estructural y velo combinados, y a continuación se cura.

40 También se desvela un termoplástico, o un producto moldeado a partir de resina termoestable modificada con termoplástico, que comprende o se deriva de una composición, material preimpregnado o material compuesto como se ha definido anteriormente en este documento, particularmente uno que se obtiene mediante un procedimiento como se ha definido anteriormente en este documento. Preferentemente, tal producto está seleccionado de componentes adecuados para su uso en aplicaciones de transporte (incluyendo vehículos aeroespaciales, aeronáuticos, náuticos y terrestres, y que incluyen las industrias automotrices, ferroviaria y de autobuses), en aplicaciones de edificios/construcción o en otras aplicaciones comerciales.

50 También se desvela una composición de polímero curable, composición de resina termoestable, material compuesto o material preimpregnado como se define anteriormente en este documento para su uso como un componente en las aplicaciones de transporte anteriormente mencionadas, o como edificios/construcción u otro producto comercial o componente de la misma.

También se desvela una poliarilsulfona que comprende unidades de repetición ligadas por éter, opcionalmente que comprende además unidades de repetición ligadas por tioéter, estando las unidades seleccionadas de:



y opcionalmente de:



en las que:

Ar es fenileno;

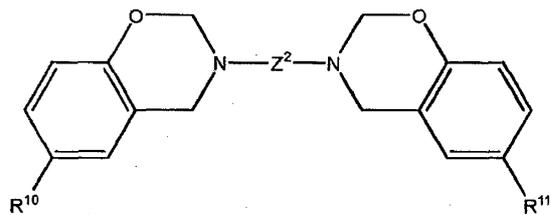
n = 1 a 2 y puede ser fraccionario;

65 a = 1 a 3 y puede ser fraccionario y si a supera 1, dichos grupos fenileno están ligados linealmente mediante un único enlace químico o un grupo divalente distinto de  $-\text{SO}_2-$ , o están condensados juntos,

a condición de que la unidad de repetición  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  esté siempre presente en la poliarilsulfona en una proporción tal que en promedio al menos dos de dichas unidades  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  estén en secuencia en cada cadena de polímero presente, en la que la poliarilsulfona comprende uno o más grupos laterales y/o terminales reactivos seleccionados de benzoxazina,

y en las que el peso molecular promedio en número de la poliarilsulfona está en el intervalo de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 60.000, como se ha descrito anteriormente en este documento.

También se desvela un compuesto de benzoxazina que contiene arilsulfona de fórmula (II), como se ha descrito anteriormente en este documento:



(II)

en la que  $Z^2$  comprende una o más unidades de arilsulfona,  $-\text{[Ar-SO}_2\text{-Ar]}_n-$ , y opcionalmente comprende además una o más unidades de arileno  $-\text{[Ar]}_a-$ , en el que dicha(s) unidad(es) de arilsulfona y unidad(es) de arileno están ligadas por enlaces éter (-O-) y/o enlaces tio-éter (-S-);

en la que Ar es fenileno;

$n = 1$  a  $2$  y puede ser fraccionario;

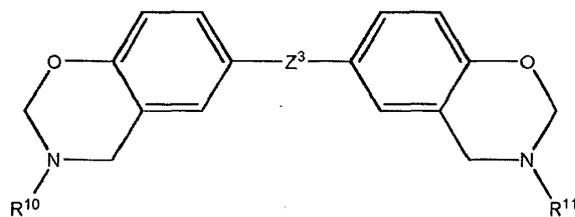
$a = 1$  a  $3$  y puede ser fraccionario y si  $a$  supera  $1$ , dichos grupos fenileno están ligados linealmente mediante un único enlace químico o un grupo divalente distinto de  $-\text{SO}_2-$ , o están condensados juntos;

en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están seleccionados independientemente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo, y preferentemente  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están seleccionados independientemente de alquilo, cicloalquilo y arilo,

en la que los compuestos en los que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son hidrógeno tanto comprenden una pluralidad de unidades  $-\text{[Ar-SO}_2\text{-Ar]}_n-$ , o  $n$  es mayor que  $1$ , como comprenden al menos un enlace tio-éter, como comprenden una o más unidades  $-\text{[Ar]}_a-$  en las que  $a$  es mayor que  $1$ , como comprenden tres o más unidades  $-\text{[Ar]}_a-$ , como comprenden unidades  $-\text{[Ar]}_a-$  en las que los grupos fenileno están unidos a grupos adyacentes en una configuración meta, o una combinación de los mismos,

y en el que el peso molecular promedio en número del compuesto es inferior a  $2000$ .

También se desvela un compuesto de benzoxazina que contiene arilsulfona de fórmula (III), como se ha descrito anteriormente en este documento:



(III)

y  $Z^3$  está seleccionado del grupo que consiste en  $\text{SO}_2$  y  $Z^2$ , y en una realización de  $Z^2$  solo;

en la que  $Z^2$  comprende una o más unidades de arilsulfona,  $-\text{[Ar-SO}_2\text{-Ar]}_n-$ , y opcionalmente comprende además una o más unidades de arileno  $-\text{[Ar]}_a-$ , en el que dicha(s) unidad(es) de arilsulfona y unidad(es) de arileno están ligadas por enlaces éter (-O-) y/o enlaces tio-éter (-S-); en la que Ar es fenileno;

$n = 1$  a  $2$  y puede ser fraccionario;

$a = 1$  a  $3$  y puede ser fraccionario y si  $a$  supera  $1$ , dichos grupos fenileno están ligados linealmente mediante un único enlace químico o un grupo divalente distinto de  $-\text{SO}_2-$ , o están condensados juntos;

en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están seleccionados independientemente de H, alquilo, cicloalquilo y arilo, preferentemente en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están seleccionados independientemente de H, alquilo y cicloalquilo, particularmente cuando  $Z^3$  es  $\text{SO}_2$ ,

y en la que el peso molecular promedio en número del compuesto es inferior a  $2000$ .

La invención se ilustra ahora de manera no limitante con referencia a los siguientes ejemplos.



**Ejemplo 4 : 10 % de benzoxazina de m-ESEDA en benzoxazina de bisfenol-A**

Se usó el compuesto del Ejemplo 1 para preparar una composición de polímero curable, del siguiente modo. Se pesaron 3 g de benzoxazina de m-ESEDA y 27 g de benzoxazina de bisfenol-A (Huntsman Advanced Materials) en un frasco de cristal de 125 cm<sup>3</sup>. Entonces, el frasco se sujetó con abrazadera en un baño de aceite y se equilibró a 135 °C. Se colocó un agitador superior en el frasco y comenzó la agitación. A medida que se fundieron los polvos en el frasco, el agitador se colocó más profundo en el recipiente y se aumentó su velocidad. Una vez se logró la agitación eficaz, continuó durante 30 minutos. Se precalentó un molde de aluminio a 100 °C y al final del tiempo de agitación de 30 minutos la mezcla de benzoxazina se vertió en el molde. La resina se desgasificó a entre 95-120 °C durante 1-2 horas.

A continuación, la composición se curó según el siguiente ciclo de curado, que se usó para todos los platos y placas de benzoxazina descritos en el presente documento: 25 °C-180 °C a 1 °C min<sup>-1</sup>, mantenimiento durante 2 h, 180 °C a 200 °C a 1 °C min<sup>-1</sup>, mantenimiento durante 2 h, 200 °C a 25 °C a 2 °C min<sup>-1</sup>. El ciclo de curado se ilustra en la Figura 1.

**Ejemplo 1 de control y Ejemplos 5 y 6**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 con diversas cargas (0 %, 30 % y 50 %) de benzoxazina de m-ESEDA.

**Ejemplo 2 de control y Ejemplos 7, 8 y 9**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 de control y los Ejemplos 4, 5 y 6 con benzoxazina de bisfenol-F (Huntsman Advanced Materials)

**Ejemplos 10 a 15**

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 4 a 9 para benzoxazina de 3',3-DDS, preparada como se ha descrito anteriormente.

Se evaluó la miscibilidad de cada una de las benzoxazinas de bisfenol con tanto la benzoxazina de m-ESEDA como la benzoxazina de 3',3-DDS, a cada una de las concentraciones indicadas anteriormente, por inspección visual. La miscibilidad fue generalmente excelente, y se produjo una placa de resina pura curada esencialmente transparente, que contenía una composición monofásica homogénea.

**Ejemplos 1 y 2 comparativos**

Se repitieron los Ejemplos 1 y 2 de control, excepto que se añadió un agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona terminada en amina (un copolímero de PES:PEES de peso molecular 9000-12000 de fórmula general (C) como se define en el presente documento) a cada una de las benzoxazinas de bisfenol a una carga del 10 % en peso. Los componentes presentaron mala miscibilidad y las muestras curadas presentaron una estructura bifásica, una fase rica en bisfenol y una fase rica en polímero de KM. La fase rica en polímero de KM presentó una estructura similar a panal de abeja que, sin desear imitarse a la teoría, se cree que se produce por la sedimentación del polímero de KM durante el curado y que se vuelve altamente viscoso, que a su vez atrapa disolvente residual o aire ocluido en la muestra conduciendo a una estructura porosa. Además, se cree que la fase rica en bisfenol se reduce en viscosidad a medida que el polímero de KM se sedimenta y burbujas de disolvente o aire escapan a través de esta capa de menor viscosidad.

**Ejemplos 16 a 25**

Se repitieron los Ejemplos 1 y 2 comparativos para cada benzoxazina de bisfenol, excepto que una proporción del precursor de benzoxazina de bisfenol en la composición de polímero curable se sustituyó con tanto la benzoxazina de m-ESEDA como la benzoxazina de 3',3-DDS. La miscibilidad mejoró al aumentar los niveles de benzoxazina de m-ESEDA o benzoxazina de 3',3-DDS.

Tras el curado, el agente de endurecimiento termoplástico se vuelve insoluble en la matriz de resina de benzoxazina termoestable y se produce separación de fases. En ausencia de compatibilización entre el endurecedor termoplástico y la resina base, se produce separación de fases macroscópica que produce dos capas de material distintas. En las composiciones de la invención, el agente de endurecimiento termoplástico sigue como fase en partículas discretas dispersa dentro de y en toda la matriz de resina termoestable. Las fases en partículas pueden mostrar inversión de fases o inclusiones de partículas adicionales. La fase en partículas puede clasificarse como "no uniforme", en la que las fases de partículas son no uniformes en tamaño y normalmente oscilan de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 300 µm, o como "partícula fina", en la que las fases en partículas son generalmente uniformemente inferiores a aproximadamente 5 µm. Las micrografías de SEM de las Figuras 3 y 4 ilustran morfología de partículas no uniformes, y morfología de partículas finas, respectivamente. Se prefiere morfología de partículas finas.

Los resultados de los experimentos anteriores se resumen en las Tablas 1 y 2 a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	BOX <sup>a</sup> (%peso)	AS-BOX <sup>b</sup> (%peso)	PAS <sup>c</sup> (%peso)	Miscibilidad	Estructura curada
Bisfenol-A benzoxazina y m-ESEDA benzoxazina					
Control 1	100	0	-	n/a	monofásico
Ej. 4	90	10	-	Miscible	monofásico
Ej. 5	70	30	-	Miscible	monofásico
Ej. 6	50	50	-	Miscible	monofásico
Bisfenol-F benzoxazina y m-ESEDA benzoxazina					
Control 2	100	0	-	n/a	monofásico
Ej. 7	90	10	-	Miscible	monofásico
Ej. 8	70	30	-	Miscible	monofásico
Ej. 9	50	50	-	Miscible	monofásico
Bisfenol-A benzoxazina y 3',3-DDS benzoxazina					
Ej. 10	90	10	-	Miscible	monofásico
Ej. 11	70	30	-	Miscible	monofásico
Ej. 12	50	50	-	Miscible	monofásico
Bisfenol-F benzoxazina y 3',3-DDS benzoxazina					
Ej. 13	90	10	-	Miscible	monofásico
Ej. 14	70	30	-	Miscible	monofásico
Ej. 15	50	50	-	Miscible	monofásico
a: BOX = bisfenol-A benzoxazina o bisfenol-F benzoxazina b: AS-BOX = arilsulfano benzoxazina (componente (B)) c: PAS = poliarilsulfano (componente (C))					

Tabla 2

Ej.	BOX <sup>a</sup> : ratio AS-BOX <sup>b</sup>	BOX <sup>a</sup> + AS-BOX <sup>b</sup> %peso total	PAS <sup>c</sup> %peso	Miscibilidad	Estructura curada
Bisfenol-A benzoxazina, m-ESEDA benzoxazina y PES:PEES polímero					
C.Ej.1	100:0	90	10	Inmiscible	Separación bruta de fases
Ej. 16	67:33	90	10	Miscible	Partículas no uniformes
Ej. 17	44:56	90	10	Miscible	Partículas finas predominantes
Bisfenol-F benzoxazina, m-ESEDA benzoxazina y PES:PEES polímero					
C.Ej.2	100:0	90	10	Inmiscible	Separación bruta de fases
Ej. 18	89:11	90	10	Miscible	Partículas no uniformes
Ej. 19	67:33	90	10	Miscible	Partículas finas predominantes
Ej. 20	44:56	90	10	Miscible	Partículas finas
Bisfenol-A benzoxazina, 3',3-DDS benzoxazina y PES:PEES polímero					
Ej. 21	67:33	90	10	Miscible	Partículas finas
Ej. 22	50:50	90	10	Miscible	Partículas finas
Bisfenol-F benzoxazina, 3',3-DDS benzoxazina y PES:PEES polímero					
Ej. 23	89:11	90	10	Miscible	Partículas no uniformes
Ej. 24	67:33	90	10	Miscible	Partículas finas
Ej. 25	50:50	90	10	Miscible	Partículas finas
a: BOX = bisfenol-A benzoxazina o bisfenol-F benzoxazina b: AS-BOX = arilsulfano benzoxazina (componente (B)) c: PAS = poliarilsulfano (componente (C))					

De la Tabla 1 y 2 es evidente que las benzoxazinas de *m*-ESEDA y 3'3-DDS son miscibles con las benzoxazinas de bisfenol-A y bisfenol-F comercialmente disponibles, y que el polímero de agente de endurecimiento de poliarilsulfona es inmisible con ambas benzoxazinas de bisfenol a menos que la benzoxazina de 3'3-DDS o *m*-ESEDA se añada como compatibilizador. Es esta compatibilización de la resina con el polímero de KM la que facilita el endurecimiento del material curado sin separación de fases macroscópica y sin deterioro significativo de otras propiedades tales como  $T_g$  y módulo. La Figura 2 compara fotografías de muestras curadas del Ejemplo 1 comparativo y el Ejemplo 16, que muestran la separación de fases macroscópica del ejemplo comparativo.

Las muestras curadas también se analizaron por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) para determinar las propiedades termomecánicas y por SEM para determinar la morfología. También se analizaron placas de las muestras curadas por mecánica de fracturas elásticas lineales (LEFM) y para determinar el módulo de flexión. La temperatura de transición vítrea de las resinas curadas, como se mide por DMTA, se muestra en la Tabla 3 a continuación. Los resultados de LEFM y los análisis del módulo de flexión también se presentan en la Tabla 3 a continuación.

Los datos en la Tabla 3 demuestran que la  $T_g$  de la resina de benzoxazina no está significativamente afectada por la adición de los agentes de compatibilización y endurecimiento, y de hecho pueden aumentarse en algunos casos.

Los datos en la Tabla 3 demuestran las propiedades mecánicas mejoradas de la resina de benzoxazina endurecida por el polímero de KM termoplástico que se ha compatibilizado en la resina por benzoxazinas de *m*-ESEDA y 3'3-DDS, en términos de tanto resistencia a la tracción mejorada ( $K_{1C}$ ) como propagación del desgarro mejorada ( $G_{1C}$ ). Los datos demuestran adicionalmente que esta dureza elevada se logra sin pérdida del módulo o  $T_g$ . De hecho, al igual que  $T_g$ , el módulo puede aumentarse en algunos casos. Sin embargo, los datos en la Tabla 3 también demuestran que hay un intervalo de concentración óptimo para el compatibilizador, al menos a las concentraciones de agente de endurecimiento termoplástico usadas en los ejemplos.

**Tabla 3**

Ejemplo	Composición	$T_g$ (°C)	$K_{1C}$ (MPa m <sub>0.5</sub> )	$G_{1C}$ (J m <sup>-2</sup> )	E-mod (GPa)	Flex-mod (GPa)
Control 1	Bisfenol-A benzoxazina	182	0.65 (0.06)	128 (23)	4.39 (0.22)	5.17
Ej. 4	Bisfenol-A benzoxazina, 10% <i>m</i> -ESEDA benzoxazina	186	-	-	-	-
Ej. 5	Bisfenol-A benzoxazina, 30% <i>m</i> -ESEDA benzoxazina	193	0.62 (0.02)	117(9)	4.61(0.37)	-
Ej. 16	Bisfenol-A benzoxazina, 30% <i>m</i> -ESEDA benzoxazina; 10% KM 180	194	0.76 (0.06)	176(30)	4.44(0.25)	-
Ej. 17	Bisfenol-A benzoxazina, 50% <i>m</i> -ESEDA benzoxazina; 10% KM 180	202	0.63 (0.05)	119(20)	3.94(0.24)	-
Ej. 11	Bisfenol-A benzoxazina, 30% 3',3-DDS benzoxazina	179	-	-	-	5.56
Ej. 21	Bisfenol-A benzoxazina, 30% 3',3-DDS benzoxazina; 10% KM 180	180	0.82 (0.05)	202 (26)	4.49(0.23)	5.29
Ej. 22	Bisfenol-A benzoxazina, 50% 3',3-DDS benzoxazina; 10% KM 180	176	-	-	-	-

## Reivindicaciones

1. Una composición de polímero curable que comprende:

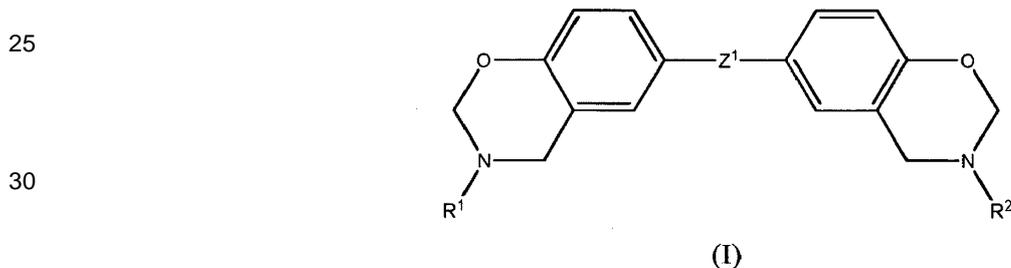
- 5 (A) un componente precursor de resina de benzoxazina termoestable;  
 (B) opcionalmente un componente de benzoxazina que contiene arilsulfona, y  
 (C) un componente de agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona,

10 en la que en ausencia del componente (B), dicho componente (C) comprende uno o más grupos laterales y/o terminales de benzoxazina.

15 2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el componente precursor de resina de benzoxazina termoestable (A) comprende uno o más compuestos de benzoxazina polimerizables, preferentemente en la que dicho(s) compuesto(s) de benzoxazina polimerizable(s) está(n) seleccionado(s) de compuestos de benzoxazina polimerizables mono-funcionales, di- funcionales y tri- funcionales.

20 3. Una composición según la reivindicación 2 que comprende al menos un compuesto de benzoxazina polimerizable que contiene dos restos benzoxazina en su interior, y opcionalmente que comprende además al menos un compuesto de benzoxazina polimerizable que contiene un resto de benzoxazina en su interior.

25 4. Una composición según cualquier reivindicación precedente en la que el componente (A) comprende un compuesto de fórmula (I):



35 en la que:

$Z^1$  está seleccionado de un enlace directo,  $-C(R^3)(R^4)-$ ,  $-C(R^3)(\text{aril})-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-S(O)_2-$ , un heterociclo divalente y  $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$ , o los dos anillos de bencilo de los restos benzoxazina pueden estar condensados;

40  $R^1$  y  $R^2$  están seleccionados independientemente de alquilo, cicloalquilo y arilo, y preferentemente se seleccionan independientemente de arilo;

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  están seleccionados independientemente de H, alquilo  $C_{1-8}$  y alquilo halogenado; y  $X$  e  $y$  son independientemente 0 ó 1.

45 5. Una composición según la reivindicación 4, en la que  $Z^1$  está seleccionado de  $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$ , y la cadena que enlaza los dos grupos benzoxazina comprende además, o está interrumpida por, uno o más grupos arileno y/o uno o más grupos  $-C(R^7)(R^8)-$ , en la que  $R^7$  y  $R^8$  están seleccionados independientemente de H, alquilo  $C_{1-8}$  y alquilo halogenado, a condición de que el o cada grupo metileno sustituido o sin sustituir no esté adyacente a otro grupo metileno sustituido o sin sustituir.

50 6. Una composición según la reivindicación 4 ó 5, en la que  $Z^1$  está seleccionado de  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH_2-$  y 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona.

55 7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en la que dicho grupo arileno es fenileno, y/o dicho(s) grupo(s) arilo está(n) seleccionado(s) independientemente de fenilo.

60 8. Una composición según cualquier reivindicación precedente, en la que el componente de agente de endurecimiento de poliarilsulfona termoplástico (C) está presente en el intervalo del 5 al 70 % en peso del peso total de los componentes (A), (B) y (C) en la composición, y/o en la que el peso molecular promedio en número del agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona está en el intervalo de 2.000 a 30.000, y en una realización de 9.000 a 12.000.

65 9. Una composición según cualquier reivindicación precedente, en la que dicho agente de endurecimiento termoplástico de poliarilsulfona (C) comprende una o más poliarilsulfonas que comprenden unidades de repetición ligadas por éter, que comprende opcionalmente además unidades de repetición ligadas por tio-éter, seleccionándose las unidades de:



y opcionalmente de:

5



en las que:

10

Ar es fenileno;

n = 1 a 2 y puede ser fraccionario;

a = 1 a 3 y puede ser fraccionario y si a supera 1, dichos grupos fenileno están ligados linealmente mediante un único enlace químico o un grupo divalente distinto de  $-\text{SO}_2-$ ,

o están condensados juntos,

15

a condición de que la unidad de repetición  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  esté siempre presente en la poliarilsulfona en una proporción tal que en promedio al menos dos de dichas unidades  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  estén en secuencia en cada cadena de polímero presente,

y en la que la poliarilsulfona tiene uno o más grupos laterales y/o terminales reactivos,

20

preferentemente en la que dicha poliarilsulfona comprende una combinación de unidades de repetición  $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$  y  $-\text{[Ar]}_a-$  ligadas por enlaces éter.

10. Una composición según la reivindicación 9, en la que las unidades de repetición en las poliarilsulfonas son:

25

(I):  $-\text{X-Ar-SO}_2-\text{Ar-X-Ar-SO}_2-\text{Ar}$

y

(II):  $-\text{X-(Ar)}_a-\text{X-Ar-SO}_2-\text{Ar}$

en la que:

30

X es O o S, y pueden diferenciarse de unidad a unidad, y en una realización X es O; y la relación de unidades I : II está en el intervalo de 10:90 a 80:20.

35

11. Una composición según la reivindicación 9 ó 10, en la que el (los) grupo(s) lateral(es) y/o terminal(es) reactivo(s) son grupos que proporcionan hidrógeno activo y se seleccionan de OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}^b$  o  $-\text{SH}$ , en la que  $\text{R}^b$  es un grupo de hidrocarburo que contiene hasta ocho átomos de carbono; o son grupos que proporcionan otra actividad de reticulación y se seleccionan de benzoxazina, epoxi, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno o etileno, anhídrido y oxazolína.

40

12. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que el (los) grupo(s) lateral(es) y/o terminal(es) reactivo(s) está/n seleccionado/s de grupos que proporcionan hidrógeno activo, y en una realización de  $\text{NH}_2$ .

45

13. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que los grupos laterales y/o terminales reactivos son benzoxazina.

50

14. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el componente (C) no comprende grupos laterales y/o terminales de benzoxazina, y en la que la composición comprende además dicho componente (B), preferentemente en la que dicho componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) está presente en el intervalo del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 15 al 70 % en peso, y en la que dicho componente de agente de endurecimiento de poliarilsulfona termoplástico (C) está seleccionado de compuestos sin grupos laterales y/o terminales de benzoxazina y está presente en el intervalo del 5 % al 70 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (A), (B) y (C) en la composición.

55

15. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que el componente (C) comprende compuestos de poliarilsulfona terminados en benzoxazina, y en la que la composición comprende opcionalmente además dicho componente (B), preferentemente en la que dicho componente de agente de endurecimiento de poliarilsulfona termoplástico (C) está seleccionado de compuestos de poliarilsulfona terminados en benzoxazina, que están presentes a no más del 50 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (A), (B) y (C) en la composición, y en la que la composición comprende opcionalmente además dicho componente (B).

60

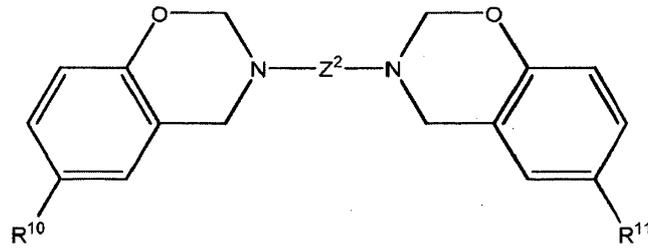
16. Una composición según la reivindicación 15, en la que el peso molecular promedio en número del componente (C) es 7000 o superior y en la que la composición comprende además dicho componente (B).

65

17. Una composición según cualquier reivindicación precedente, en la que el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) comprende uno o más compuestos de fórmula (II):

5

10



(II)

15 en la que  $Z^2$  comprende una o más unidades de arilsulfona,  $[-Ar-SO_2-Ar]_n^-$ , y opcionalmente comprende además una o más unidades de arileno- $[Ar]_a^-$ , en el que dicha(s) unidad(es) de arilsulfona y unidad(es) de arileno están ligadas por enlaces éter (-O-) y/o enlaces tio-éter (-S-);

en la que Ar es fenileno;

$n = 1$  a  $2$  y puede ser fraccionario;

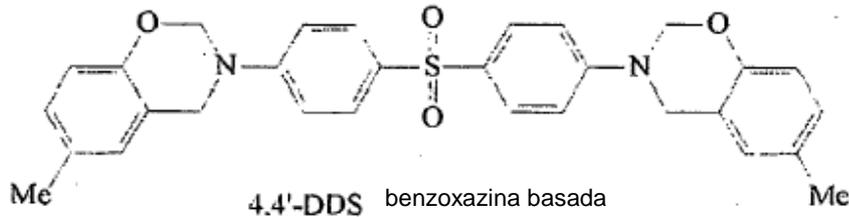
20  $a = 1$  a  $3$  y puede ser fraccionario y si  $a$  supera  $1$ , dichos grupos fenileno están ligados linealmente mediante un único enlace químico o un grupo divalente distinto de  $-SO_2-$ , o están condensados juntos;

y en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están seleccionados independientemente de H, alquilo, cicloalquilo y arilo,

preferentemente en la que los compuestos de fórmula (II) están seleccionados de los compuestos (II-a), (II-b) y (II-c):

25

30

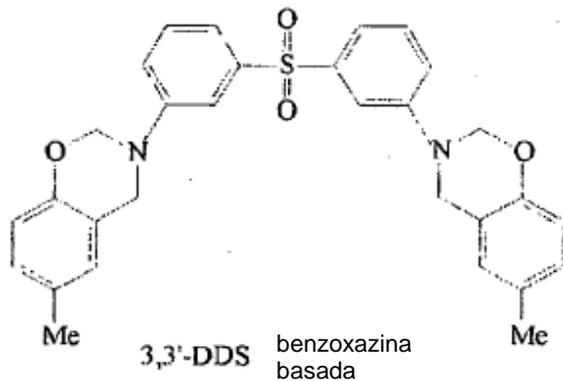


(II-a)

35

40

45

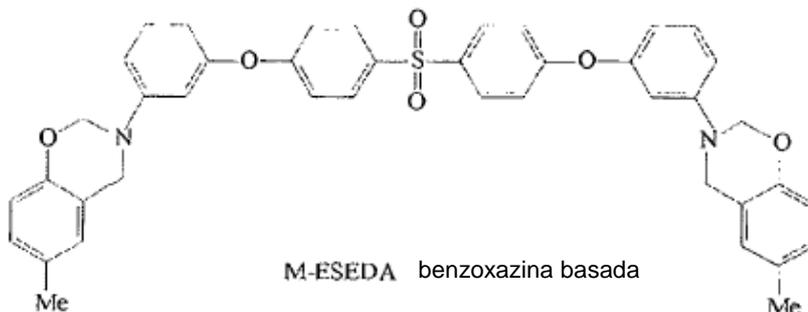


(II-b)

50

55

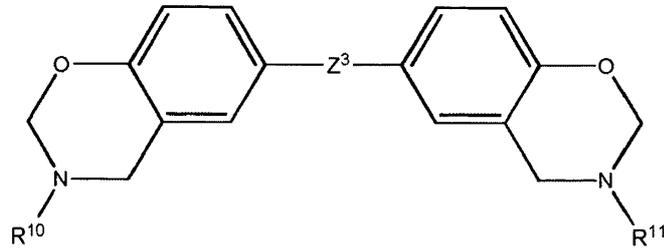
60



(II-c)

65

y/o en la que el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) comprende uno o más compuesto(s) de fórmula (III):



(III)

en la que R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son como se definen para la fórmula (II), pero se seleccionan independientemente de la misma, y Z<sup>3</sup> está seleccionado del grupo que consiste en SO<sub>2</sub> y Z<sup>2</sup> se define para la fórmula (II), pero se selecciona independientemente de la misma.

18. Una composición según cualquier reivindicación precedente, en la que el peso molecular promedio en número de los compuestos de componente (B) es hasta 2000, y/o en la que el componente de benzoxazina que contiene arilsulfona (B) está presente a no más del 70 % en peso, del peso total de componentes (A), (B) y (C) en la composición.
19. Una composición según cualquier reivindicación precedente que comprende uno o más diluyentes reactivos, preferentemente en la que dichos diluyentes reactivos son precursores de polímero termoestables seleccionados de resinas epoxi y resinas fenólicas, y/o en la que dichos diluyentes reactivos están presentes del 20 % al 40 % en peso del componente (A) en la composición.
20. Una composición de resina termoestable derivada de la reacción de una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
21. Un material compuesto que comprende, o derivable de, una composición de resina termoestable o composición de polímero curable según cualquier reivindicación precedente.
22. Un material preimpregnado que comprende una composición de resina termoestable según la reivindicación 20.

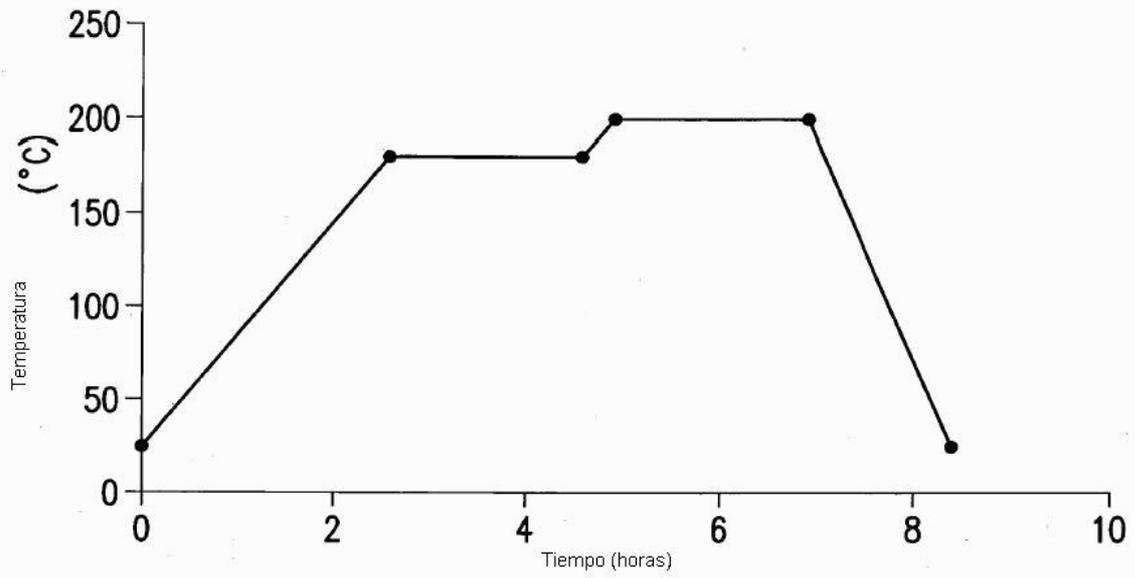


FIG.1

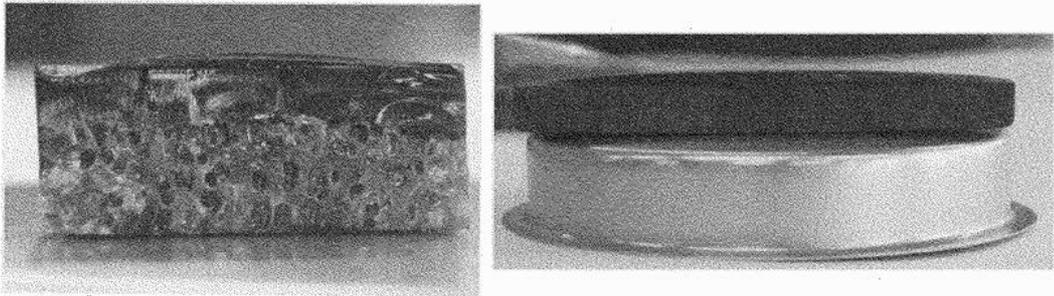


FIG.2

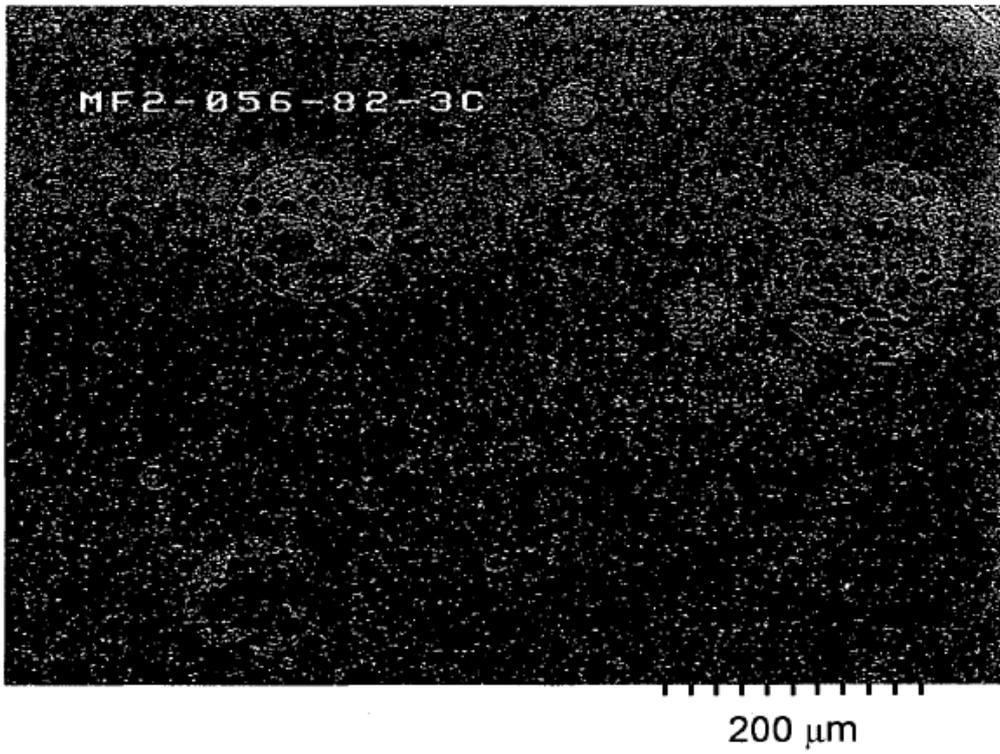


FIG.3

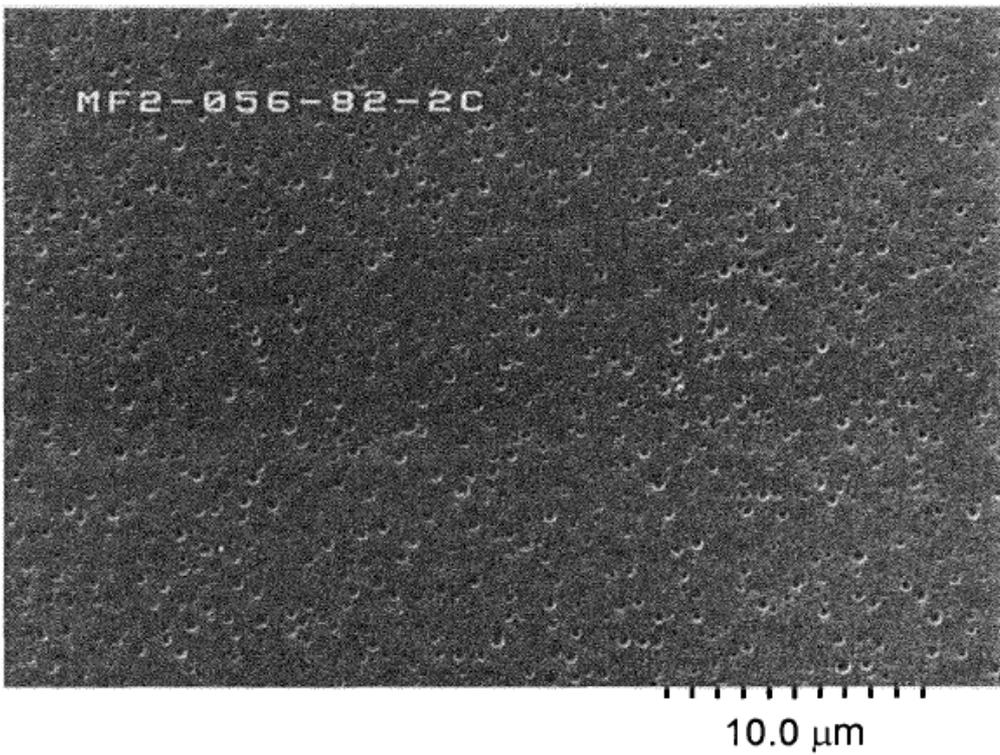


FIG.4