

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 644**

51 Int. Cl.:

B32B 27/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2007 PCT/US2007/025227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08076244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2007 E 07862714 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2091731**

54 Título: **Láminas preimpregnadas**

30 Prioridad:

13.12.2006 US 609975

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

01.06.2017

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**LEHMANN, STANLEY L.;
LI, WEI HELEN y
WONG, RAYMOND S.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 614 644 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Láminas preimpregnadas

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a una lámina pre-impregnada, construida a partir de un primer material pre-impregnado; un segundo material pre-impregnado; y una capa termoplástica entre los mismos. En la lámina de la invención, al menos uno del primer material pre-impregnado o del segundo material pre-impregnado está hecho de una resina matriz que comprende una composición que contiene benzoxazina.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA RELACIONADA

10 Los materiales pre-impregnados y las láminas pre-impregnadas son conocidos. Convencionalmente, los materiales pre-impregnados se preparan a partir de una resina matriz que se basa en una o más resinas epóxicas.

15 Las resinas epóxicas han sido reforzadas en el pasado para proporcionarles propiedades de desempeño más robusto. Por ejemplo, se conocen mezclas de resinas epóxicas y poliuretanos tapados con fenol. Los poliuretanos se obtienen ordinariamente haciendo reaccionar isocianatos con compuestos que contienen hidroxilo; los productos de poliuretano resultantes ya no deben contener grupos libres de hidroxilo fenólico. Tales productos de poliuretano pueden combinarse con resinas epóxicas y agentes amina de curado para producir agentes de recubrimiento curables distinguidos por una elasticidad mejorada. Véase, por ejemplo, las patentes estadounidenses Nos. 4,423,201 y 3,442,974.

20 Las resinas epóxicas también pueden mezclarse con copolímeros a base de butadieno y acrilonitrilo para mejorar la resistencia al impacto y/o la flexibilidad del producto curado. Sin embargo, tales copolímeros ordinariamente comprometen la resistencia a la tracción y al cizallamiento y la temperatura de transición vítrea de los productos curados resultantes.

25 La patente estadounidense No. 5,278,257 (Malhaupt) se refiere a y reivindica una composición que contiene un copolímero basado en al menos un 1,3-dieno y al menos un comonomero polar, etilénicamente insaturado, un poliuretano terminado con fenol, poliurea o poliurea-uretano de una fórmula determinada, después la remoción de los grupos terminales isocianato, amino o hidroxilo, el cual es soluble o capaz de dispersarse en resinas epóxicas, y es necesario que al menos uno de estos grupos sea una amina terciaria, en cuyo caso la proporción en peso del comonomero al poliuretano, poliurea o poliurea-uretano es de 5:1 a 1:5, y una resina epóxica que tiene al menos dos grupos 1,2-epóxido por molécula.

30 La publicación de la solicitud de patente estadounidense No. 2005/0070634 describe una composición que comprende a) una o más resinas epóxicas; b) una o más resinas epóxicas modificadas con caucho; c) una o más composiciones de refuerzo que comprenden el producto de reacción de uno o más prepolímeros terminados con isocianato y uno o más compuestos de tapa que tienen uno o más residuos bisfenólicos, fenólicos, alcohol bencílico, aminofenilo o bencilamino, donde el producto de reacción está terminado con el compuesto de tapado; 35 d) uno o más agentes de curado y uno o más catalizadores para resinas epóxicas que inician curado a una temperatura de aproximadamente 100 °C o más; y e) opcionalmente, materiales de carga, promotores de adhesión, agentes humectantes y aditivos reológicos útiles cinco posiciones adhesivas epóxicas. Se informa que la composición adhesiva resultante tiene una viscosidad a 45°C de aproximadamente 20 Pa.s a 40 aproximadamente 400 Pa.s.

También se conocen resinas epóxicas con benzoxazinas. Véase, por ejemplo, las patentes estadounidenses Nos. 4,607,091 (Schreiber), 5,021,484 (Schreiber), 5,200,452 (Schreiber), y 5,445,911 (Schreiber). Estas composiciones reportadas parecen ser potencialmente útiles en el comercio ya que las resinas epóxicas pueden reducir la viscosidad de fusión de benzoxazinas, lo que permite el uso de una carga de material de carga más 45 alta mientras se mantiene una viscosidad que puede tratarse. Sin embargo, las resinas epóxicas con frecuencia, de manera no deseada, incrementa la temperatura a la cual se polimerizan las benzoxazinas.

Las composiciones de resinas epóxicas, resinas de benzoxazina y fenólicas también son conocidas. Véase la patente estadounidense No. 6,207,786 (Ishida), y S. Rimdusit y H. Ishida, "Development of new class of electronic packaging materials based on ternary system of benzoxazine, epoxy, and phenolic resin", Polymer, 41, 7941-49 (2000).

50 También se conocen composiciones de benzoxazinas y materiales curables distintas de las epóxicas y/o

fenólicas. Para ese fin, la patente estadounidense No. 6,620,925 (Musa) está dirigida a y reivindica una composición curable que comprende determinados compuestos de benzoxazina sin funcionalidad reactiva distinta de la de benzoxazina (aparte de alilo y propargilo que se divulgan, pero no se reivindican) y un compuesto o resina curable que se selecciona de ésteres vinílicos, silanos de vinilo, compuestos por resinas que contienen funcionalidad de vinilo o alilo, tiolenos, compuestos o resinas que contienen funcionalidad cinámico o estireno, fumaratos, maleatos, acrilatos, maleimidas, ésteres cianato y resinas híbridas que contienen funcionalidad tanto de silano vinílico como cinámico, estireno, acrilato o maleimida.

Además, la patente estadounidense No. 6,743,852 (Dershem) divulga combinaciones de benzoxazinas líquidas y una composición de resina termoendurecible para adherir materiales con coeficientes disímiles de expansión térmica, las cuales comprenden a) un compuesto de benzoxazina en forma líquida, b) compuestos termoestables que incluyen epoxi, éster de cianato, maleimida, acrilato, metacrilato, éter vinílico, estireno, éster vinílico, éter de propargilo, amida de dialilo, acetileno aromático, benzociclobuteno, tiolenos, maleato, oxazolona e itaconato, c) opcionalmente, uno o más anti-oxidantes, agentes de control de sangrado, materiales de carga, diluyentes, agentes de acoplamiento, promotores de adhesión, flexibilizantes, tintes y pigmentos, y d) un iniciador de curado.

Y. Cui, et al. han informado sobre la síntesis y caracterización de redes poliméricas interpenetrantes a base de poliuretano/polibenzoxazina. Véase Y. Cui, et al., "Synthesis and Characterization of Polyurethane/Polybenzoxazine-Based Interpenetrating Polymer Networks (IPNs)", School of Chemistry and Chemical Technology, Polymer International, 52:1246-1248 (2003).

T. Takeichi, et al. han informado sobre la síntesis y caracterización de películas de poli (uretano-benzoxazina) como tipo novedoso de materiales composites de resina poliuretánica/fenólica. Véase T. Takeichi, et al., "Synthesis and Characterization of Poly (urethane-benzoxazine) Films as Novel Type of Polyurethane/Phenolic Resin Composites", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Volume 38, pp. 4165-4176, octubre 3 de 2000.

Sin embargo, se cree que a la fecha no se han informado sobre láminas pre-impregnadas, preparadas con una capa intermedia de un material termoplástico entre al menos dos materiales pre-impregnados, particularmente donde al menos uno de los materiales pre-impregnados esté preparado a partir de una resina matriz formulada con benzoxazinas.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una lámina pre-impregnada, tal como se define en la reivindicación 1, adjunta a la presente, que está construida a partir de un primer material pre-impregnado; un segundo material pre-impregnado; y una capa termoplástica en medio de los mismos. En la lámina de la invención, al menos uno del primer material pre-impregnado o del segundo material pre-impregnado se hace a partir de una resina matriz que comprende una composición que contiene benzoxazina.

La composición que contiene benzoxazina puede ser reforzada y a este respecto incluye un componente de benzoxazina, un componente de refuerzo y, opcionalmente, un componente de resina epóxica.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

FIG. 1 representa una vista de corte transversal, despiezada de una lámina pre-impregnada hecha de acuerdo con la presente invención.

FIG. 2 representa un esquema sintético por el cual puede prepararse un aducto de compuestos que contienen hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y compuestos fenólicos ("primer aducto") y un aducto del primer aducto, compuestos que contienen epoxi y compuestos fenólicos ("segundo aducto") que pueden usarse como agente de refuerzo en la composición que contiene benzoxazina. En la FIG. 2, el término "poliol" se refiere al diol de poli (óxido de butileno) mostrado como el primer reactante en la porción A; el término "PU" se refiere al (los) enlace(s) de poliuretano; el término "EP" se refiere a éter de diglicidilo de bisfenol A, o fenol epoxidado; y el término "BPA" se refiere a bisfenol A mostrado como el segundo reactante en la porción E.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Tal como se ha notado antes, la presente invención se refiere a una lámina pre-impregnada, construida a partir de un primer material pre-impregnado; un segundo material pre-impregnado; y una capa termoplástica en medio de los mismos. En la lámina de la invención, al menos uno del primer material pre-impregnado o del segundo material impregnado se hace a partir de una resina matriz que comprende una composición que contiene benzoxazina.

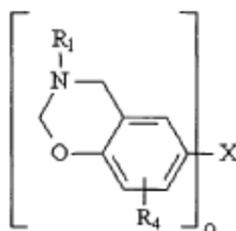
La referencia a la FIG. 1 muestra en una vista de corte transversal la construcción de la lámina pre-impregnada 10. Un primer material pre-impregnado 12 y un segundo material pre-impregnado 14 están dispuestos con una lámina termoplástica 16 en medio de los mismos. Durante el procedimiento de curado térmico (por exposición a condiciones de temperatura elevada), la capa termoplástica se ablanda y puede fundirse en dominios discretos o parcialmente discretos entre los dos materiales pre-impregnados. Se piensa que estos dominios proporcionan refuerzo mejorado a la lámina pre-impregnada resultante, formada de esta manera. El material escogido para la capa termoplástica debe escogerse de tal manera que tenga una temperatura de fusión o de ablandamiento en el intervalo de la temperatura de curado. Además, el material seleccionado para la capa termoplástica debe tener algún grado de solubilidad en la resina matriz. De manera deseable, la película termoplástica es soluble en la resina matriz a una temperatura por debajo de la temperatura de curado de la resina matriz. De esta manera, durante el tratamiento de la lámina para curado, la lámina se calentará por rampas se mantendrá a una temperatura que permita que la capa termoplástica se disuelva en la resina matriz y luego se calentará a una temperatura incrementada que reticulará la lámina. La fase termoplástica disuelta se separa durante el paso de curado por reticulación para formar una morfología que mejora la dureza de la lámina. El material elegido para la capa termoplástica también debe seleccionarse para alta Tg de modo que su adición a la resina matriz no dé lugar a una disminución de Tg de lámina grande.

Al menos uno, aunque en muchos casos dos de los materiales pre-impregnados están hechos a partir de una resina matriz formulada a partir de composiciones que contienen benzoxazina. Los componentes de estas composiciones se discuten más adelante.

RESINA MATRIZ

Benzoxazinas

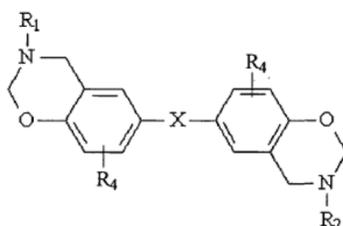
La benzoxazina puede ser abarcada por la siguiente estructura:



I

donde o es 1-4, X se selecciona de un enlace directo (cuando o es 2), alquilo (cuando o es 1), alquileo (cuando o es 2-4), carbonilo (cuando o es 2), tiol (cuando o es 1), tioéter (cuando o es 2), sulfóxido (cuando o es 2), y sulfona (cuando o es 2), R₁ se selecciona de hidrógeno, alquilo, alquenilo y arilo, y R₄ se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo.

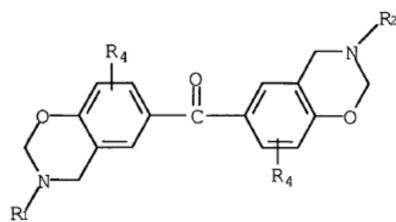
Más específicamente, dentro de la estructura I, la benzoxazina puede estar abarcada por la siguiente estructura:



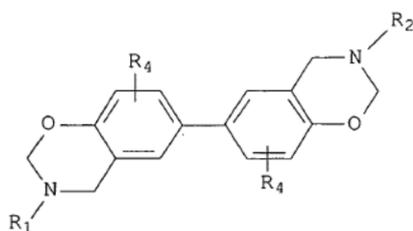
II

donde X se selecciona de un enlace directo, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O y O=S=O, R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, alquilo, tal como metilo, etilo, propilos y butilos, alquenilo, tal como alilo, y arilo y R₄ son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno o alquenilo, tal como alilo.

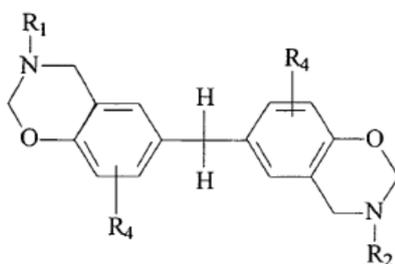
Benzoxazinas dentro de la estructura II incluyen:



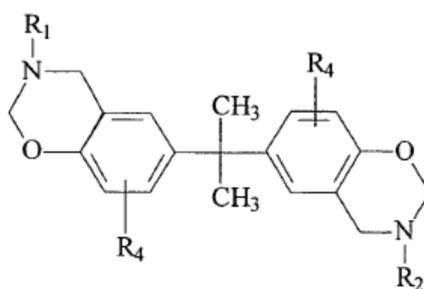
III:



IV



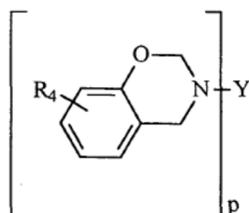
V



VI

5 donde R₁, R₂ y R₄ son tal como se han definido antes.

De modo alternativo, la benzoxazina puede estar abarcada por la siguiente estructura:

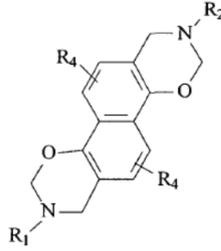


VII

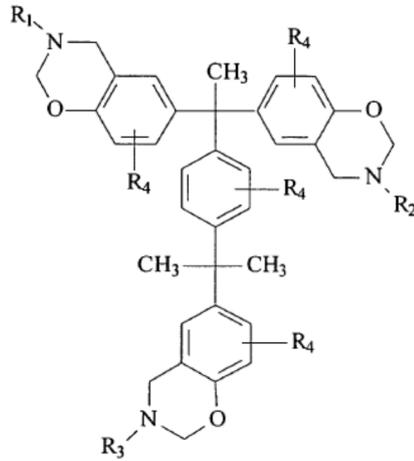
donde p es 2, Y se selecciona de bifenilo (cuando p es 2), difenil metano (cuando p es 2), difenil isopropano (cuando p es 2), sulfuro de difenilo (cuando p es 2), difenil sulfóxido (cuando p es 2), difenil sulfona (cuando p es 2)

2), y difenil cetona (cuando p es 2), y R_4 se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueniilo.

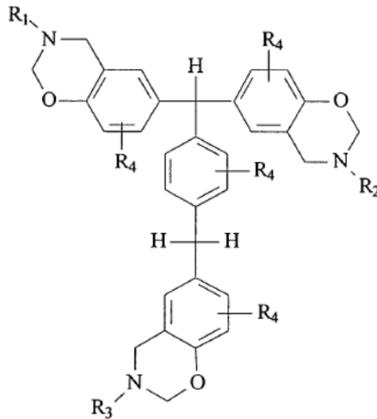
Aunque no están abarcadas por las estructuras I o VII, benzoxazinas adicionales encuentran dentro de las siguientes estructuras:



VIII



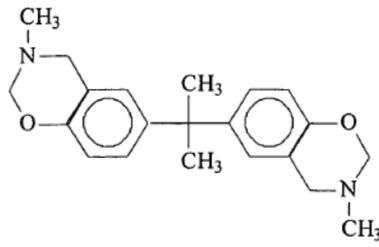
IX



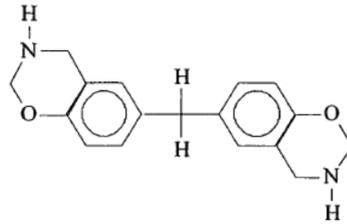
X

donde R_1 , R_2 y R_4 son tal como se han definido antes, y R_3 se define como R_1 , R_2 o R_9 .

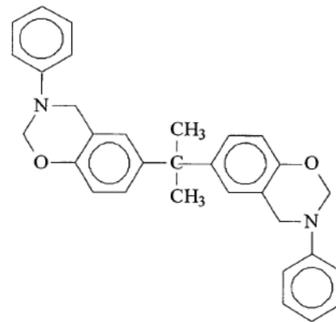
Ejemplos específicos de estas benzoxazinas incluyen:



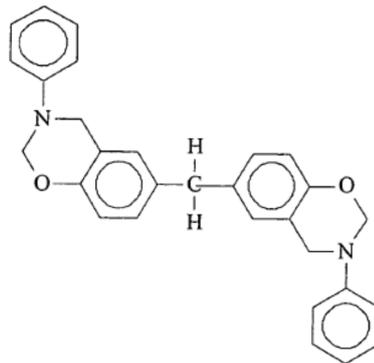
XI



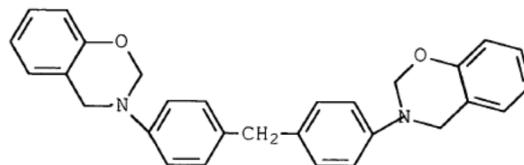
XII



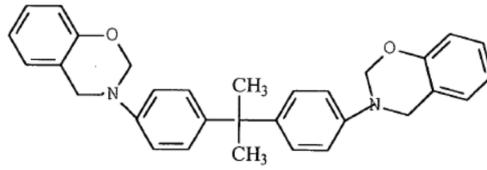
XIII



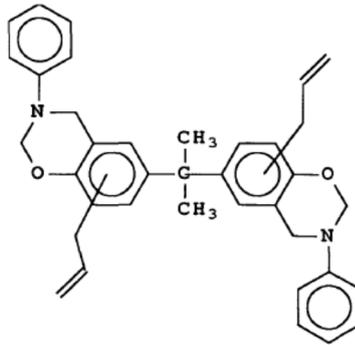
XIV



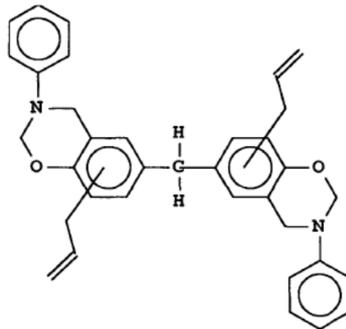
XV



XVI



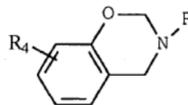
XVII



XVIII

- 5 El componente de benzoxazina puede incluir la combinación de benzoxazinas multifuncionales y benzoxazinas monofuncionales, o puede ser la combinación de una o más benzoxazinas multifuncionales o de una o más benzoxazinas monofuncionales.

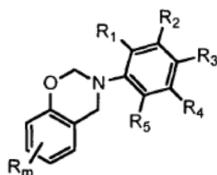
Ejemplos de benzoxazinas mono funcionales pueden estar abarcadas por la siguiente estructura:



XIX

- 10 donde R es alquilo, tal como metilo, etilo, propilos y butilos, o arilo con o sin sustitución en uno, algunos o todos los sitios sustituibles disponibles, y R₄ se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo.

Por ejemplo, las benzoxazinas monofuncionales pueden estar abarcadas por la estructura:

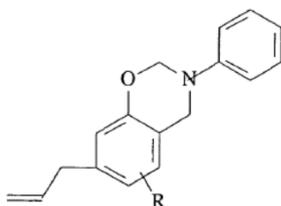


XX

5

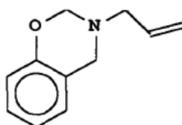
donde en este caso R se selecciona de alquilo, alquenilo, y cada uno de los cuales se sustituyen o interrumpe opcionalmente por uno o más O, N, S, C=O, COO, y NHC=O, y arilo; m es 0-4; y R₁-R₅ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, alquenilo, y cada uno de los cuales se sustituye o interrumpe opcionalmente por uno o más O, N, S, C=O, COOH, y NHC=O, y arilo.

Ejemplos más específicos de una benzoxazina monofuncional de este tipo son:



XXI

donde R es tal como se ha definido antes; o



XXII

10 Algunas benzoxazinas se encuentran disponibles comercialmente en la actualidad a partir de diferentes fuentes que incluyen Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc.; y Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japón, la última de las cuales ofrece entre otras resinas de benzoxazina B-a, B-m, F-a, C-a, Pd y F-a.

15 Si se desea, no obstante, en lugar de usar fuentes comercialmente disponibles, la benzoxazina puede prepararse normalmente haciendo reaccionar un compuesto fenólico, tal como un bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o tiodifenol, con un aldehído y una amina de alquilo o de arilo. La patente estadounidense No. 5,543,516, incorporada expresamente a la presente por referencia, describen un método para formar benzoxazinas en el cual el tiempo de reacción puede variar desde unos pocos minutos hasta unas horas, dependiendo de la concentración del reactante, reactividad y temperatura. Véase también Burke et al., J. Org. Chem., 30(10), 3423 (1965); véanse en términos generales las patentes estadounidenses Nos. 4,607,091 (Schreiber), 5,021,484 (Schreiber), 5,200,452 (Schreiber) y 5,443,911 (Schreiber).

20

La benzoxazina debe estar presente en la composición de la invención en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 por ciento en peso, tal como aproximadamente 25 a aproximadamente 75 por ciento en peso, de modo deseable aproximadamente 35 a aproximadamente 65 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición.

25 La polimerización de benzoxazina puede auto-iniciarse en condiciones de temperatura elevada y también mediante inclusión de iniciadores catiónicos, tales como ácidos de Lewis, y otros iniciadores catiónicos conocidos, tales como haluros de metal; derivados órgano-metálicos; compuestos de metal-porfirina tales como cloruro ftalocianina de aluminio; tosilato de metilo, triflato de metilo y ácido triflico; y oxihaluros. Igualmente, materiales básicos tales como imidazoles pueden usarse para iniciar la polimerización.

30 AGENTES DE REFUERZO

En la resina matriz puede usarse una variedad de agentes de refuerzo cuando se desea reforzar las resinas. Mientras se usan opcionalmente, los agentes de refuerzo ilustrativos incluyen polímeros basados en butadieno/acrilonitrilo, butadieno/ésteres de ácido (met) acrílico, copolímeros de injertos de

butadieno/acrilonitrilo/estireno ("ABS"), especialmente polvos de ABS y copolímeros de injerto de butadieno/metacrilato de metilo/estireno ("MBS").

Agentes de refuerzo adicionales incluyen óxidos de poli(propileno); sulfuros de polietileno terminados con amina, tal como PES 5003P, disponibles comercialmente en Sumitomo Chemical Company, Japón; polímeros de tipo núcleo cáscara, tal como PS 1700, disponible comercialmente en Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut; y BLENDX 338, SILTEM STM 1500 y ULTEM 2000, que se encuentran comercialmente disponibles en General Electric Company. ULTEM 2000 (CAS Reg. No. 61128-46-9) es una poliéter-imida que tiene un peso molecular ("Mw") de aproximadamente 30,000 ± 10,000.

Otros agentes de refuerzo incluyen una resina epoxi modificada con caucho, por ejemplo un aducto terminado con epoxi de una resina epoxi y un caucho de dieno o un caucho de dieno conjugado/nitrilo. Este aducto terminado con epoxi se prepara adecuadamente en la reacción de un poliepóxido, un compuesto que tiene un promedio de más de un grupo epoxi, tal como se ha descrito antes en la presente, con un caucho de dieno conjugado, con funcionalidad carboxilo, o un caucho conjugado de dieno/nitrilo. El caucho de dieno es un polímero de un monómero de dieno conjugado tal como butadieno e isopreno. Se prefiere caucho de butadieno. Los cauchos conjugados de dieno/dinitrilo son copolímeros de un dieno conjugado y un monómero de dinitrilo insaturado, de los cuales es deseable acrilonitrilo. Cuando se usa un caucho de dieno conjugado, al menos un caucho de este tipo, presente en la composición, contiene menos de aproximadamente 30 por ciento en peso de nitrilo insaturado polimerizado, y preferiblemente no más de aproximadamente 26 por ciento en peso de nitrilo insaturado polimerizado. El caucho también contiene grupos terminales que reaccionarán con un epóxido para formar un enlace covalente al mismo. De manera preferible, el caucho contiene desde aproximadamente 1.5, más preferiblemente desde aproximadamente 1.8, a aproximadamente 2.5, más preferiblemente a aproximadamente 2.2, de dichos grupos terminales por molécula, en promedio. Se prefieren cauchos terminados con carboxilo. El caucho es preferiblemente un líquido a temperatura ambiente y preferiblemente tiene una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente -25°C, preferiblemente desde aproximadamente -30 a aproximadamente -90°C. El Mw del caucho se encuentra adecuadamente desde aproximadamente 2,000 a aproximadamente 6,000, más preferiblemente desde aproximadamente 3,000 a aproximadamente 5,000. Cauchos adecuados de butadieno con funcionalidad carboxilo y de butadieno/acrilonitrilo se encuentran comercialmente disponibles en Noveon bajo el nombre comercial HYCAR, tal como HYCAR 2000X162 homopolímero de butadieno terminado con carboxilo y HYCAR 1300X31 copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminado con carboxilo. Un copolímero adecuado de butadieno/acrilonitrilo terminado con amina se vende bajo el nombre comercial HYCAR 300X21. Otros ejemplos de cauchos de nitrilo incluyen HYCAR 1300X8, HYCAR 1300X13, HYCAR 1300X9, HYCAR 1300X18 y HYCAR 1300X31 copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados con carboxilo, todos disponibles comercialmente en Noveon.

El caucho de dieno conjugado o de dieno conjugado/nitrilo se forma en un aducto terminado con epoxi mediante la reacción con un exceso de un poliepóxido. Puede usarse una amplia variedad de compuestos de poliepóxido, tales como epóxidos cicloalifáticos, resinas novolac epoxidadas, resinas epoxidadas de bisfenol A o bisfenol F, éter de poliglicidilo butandiol, éter de poliglicidilo neopentilglicol o resinas epóxicas flexibles, pero generalmente se prefiere que, con base en el coste y disponibilidad, sean éteres de glicidilo líquidos o sólidos de un bisfenol tal como bisfenol A o bisfenol F. Las resinas halogenadas, particularmente bromadas, pueden usarse para impartir propiedades ignífugas, si se desean. Para formar el aducto, las resinas epóxicas líquidas (como resinas epóxicas de bisfenol A, DER 331, disponibles en The Dow Chemical Company) se prefieren especialmente para facilidad de manejo al hacer el aducto. Normalmente, el caucho y un exceso del poliepóxido se mezclan conjuntamente con un catalizador de polimerización, tal como un catalizador de urea sustituida o de fosfina, y se calientan a una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 250°C con el fin de formar el aducto. Los catalizadores preferidos incluyen henil-dimetil urea y trifetil fosfina. Preferiblemente, se usa suficiente compuesto de poliepóxido de modo que el producto resultante es una mezcla del aducto y del compuesto de poliepóxido libre.

Las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-cáscara son otro ejemplo de agentes de refuerzo útiles o modificadores de impacto. Tales partículas generalmente tienen un núcleo comprendido de un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o de caucho (es decir, una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 0°C, por ejemplo menos de aproximadamente -30°C) rodeado por una cáscara comprendida por un material polimérico no elastomérico (es decir, un polímero termoestable/reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente, por ejemplo superior a aproximadamente 50°C). Por ejemplo, el núcleo puede estar comprendido por un homopolímero o un copolímero de dieno (por ejemplo, un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros etilénicamente insaturados, tales como monómeros aromáticos de vinilo, (met) acrilonitrilo, (met) acrilatos, o similares), mientras que la cáscara puede estar comprendida de un polímero o copolímero de uno o más monómeros tales como (met) acrilatos (por ejemplo, metacrilato de metilo), monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo acrilonitrilo), ácidos y anhídridos insaturados (por ejemplo ácido acrílico), (met)acrilamidas, y similares que tienen una temperatura de transición vítrea adecuadamente alta. Primeros de caucho también pueden usarse adecuadamente para el núcleo,

incluyendo elastómero de poli(acrilato de butilo) o polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano, particularmente polidimetilsiloxano reticulado). La partícula de caucho puede estar comprendida por más de dos capas (por ejemplo, un núcleo central de un material de caucho puede estar rodeado por un segundo núcleo de un material de caucho diferente, o el núcleo de caucho puede estar rodeado por dos cáscaras de diferente composición, o la partícula de caucho puede tener la estructura de núcleo blando, cáscara dura, cáscara blanda, cáscara dura). En una forma de realización de la invención, las partículas de caucho utilizadas están comprendidas por un núcleo y al menos dos cáscaras concéntricas que tienen diferente composición química y/o diferentes propiedades. El núcleo o la cáscara o tanto el núcleo como la cáscara pueden estar reticulados (por ejemplo, de modo iónico o covalente). La cáscara puede estar injertada en el núcleo. El polímero que comprende la cáscara puede portar uno o más tipos diferentes de grupos funcionales (por ejemplo, grupos epoxi) que son capaces de interactuar con otros componentes de los adhesivos curables de la presente invención.

Normalmente, el núcleo comprenderá desde aproximadamente 50 a aproximadamente 95 por ciento en peso de las partículas de caucho, mientras que la cáscara comprenderá desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de las partículas de caucho.

Preferiblemente, las partículas de caucho son relativamente pequeñas en tamaño. Por ejemplo, el tamaño promedio de partícula puede ser desde aproximadamente 0.03 a aproximadamente 2 micrómetros o desde aproximadamente 0.05 a aproximadamente 1 micrómetro. En determinadas formas de realización de la invención, las partículas de caucho tienen un diámetro promedio inferior a aproximadamente 500 nm. En otras formas de realización, el tamaño promedio de partícula es inferior a aproximadamente 200 nm. Por ejemplo, las partículas de caucho núcleo-cáscara pueden tener un diámetro promedio dentro del intervalo desde aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm.

En la técnica son bien conocidos los métodos para preparar partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-cáscara y se encuentran descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses Nos. 4,419,496, 4,778,851, 5,981,659, 6,111,015, 6,147,142 y 6,180,693, cada una de las cuales se incorpora en su integridad expresamente a la presente por referencia.

Las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-cáscara pueden prepararse como una mezcla maestra partícles en la cual se dispersan las partículas de caucho en una o más resinas epóxicas, como un éter de diglicidilo o bisfenol A. Por ejemplo, las partículas de caucho normalmente se preparan como dispersiones o emulsiones acuosas. Tales dispersiones o emulsiones pueden combinarse con la resina epóxica deseada o la mezcla de resinas epóxicas y el agua y otras sustancias volátiles retiradas por destilación o similares. Un método para preparar tales mezclas maestras se describe con mayor detalle en la publicación internacional de patente No. WO 2004/108825, incorporada en su integridad a la presente expresamente por referencia. Por ejemplo, un látex acuoso de partículas de caucho puede ponerse en contacto con un medio orgánico que tiene solubilidad parcial en agua y luego con otro medio orgánico que tiene solubilidad parcial en agua más baja que en el primer medio orgánico para separar el agua y proporcionar una dispersión de las partículas de caucho en el segundo medio orgánico. Luego, esta dispersión puede mezclarse con la (s) resina (s) epóxica(s) deseada(s) y sustancias volátiles retiradas por destilación o similares para proporcionar la mezcla maestra.

Una dispersión particularmente adecuada de las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-cáscara en una matriz de resinas epóxica se encuentra disponible en Kaneka Corporation bajo los nombres de producto MX-120 y MX-156. Otras mezclas maestras disponibles comercialmente de partículas de caucho de tipo núcleo-cáscara, dispersadas en resinas epóxicas, incluyen GENIOPEARL M23A (una dispersión de partículas de núcleo-cáscara al 30% en peso en una resina epóxica aromática a base de éter de diglicidilo bisfenol A); las partículas de núcleo-cáscara tienen un diámetro promedio de aproximadamente 100 nm y contienen un núcleo elastomérico de silicona reticulada en el cual se ha insertado un polímero de acrilato con funcionalidad epoxi); el núcleo de elastómero de silicona representa aproximadamente 65 por ciento en peso de la partícula de núcleo-cáscara), disponible en Wacker Chemie GmbH.

Además, puede usarse una combinación de aducto, tal como se discute más adelante.

ADUCTOS

Primer aducto

La referencia a la FIG. 2 puede ser útil para entender cómo puede prepararse el primer aducto útil en la presente.

El primer aducto, tal como se ha anotado, se preparan a partir de compuestos que contienen hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y compuestos fenólicas. La porción A en la FIG. 1 muestra la reacción de un compuesto que contiene hidroxilo con un compuesto que contiene el isocianato para producir un poliuretano con grupos terminales isocianato, mostrados como porción B. Luego se hace reaccionar el poliuretano que tiene

grupos terminales isocianato con un compuesto fenólico, aquí hidroxilamina p-amino fenol, para producir el primer aducto, un prepolímero de poliuretano terminado con hidroxilo, mostrado como porción D. Esta reacción es mostrada como porción C en la FIG. 2.

5 Para estos reactantes, el compuesto que contiene hidroxilo, tal como un éter de polialquileno terminado en hidroxilo, puede hacerse reaccionar con un compuesto que contienen isocianato, tal como un diisocianato, por un tiempo y cantidad suficientes para asegurar que el isocianato tape el éter de polietileno terminado con hidroxilo. De esta manera, el éter de polietileno terminado con hidróxido puede mezclarse con el diisocianato y reaccionar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 80°C por un período de aproximadamente 0.5 a 2.5 horas, de modo deseable en una atmósfera inerte, tal como una capa de nitrógeno, para formar un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato, con el cual puede hacerse reaccionar un compuesto fenólico, como una hidroxilamina, lo que da lugar a la formación de un prepolímero de poliuretano terminado con hidroxilo (véanse porciones C y D en la FIG. 2).

Pese a lo que está mostrado en la FIG. 2, el aducto de poliuretano terminado con hidroxilo, formado como el primer aducto, puede prepararse por rutas alternas dependiendo de la naturaleza de los reactantes iniciales.

15 Por ejemplo, y no mostrado en la FIG. 2, el prepolímero puede hacerse reaccionar primero con fosgeno y el derivado de clorocarbonilo resultante puede hacerse reaccionar luego con un compuesto que contiene hidroxilo, tal como fenol o aminofenol.

20 Hablando más ampliamente, aunque con referencia general a la FIG. 2, el compuesto que contiene hidroxilo, tal como un éter de polialquileno hidroxilado, se hace reaccionar con el compuesto que contiene isocianato, tal como un poliisocianato, opcionalmente en presencia de un catalizador, tal como un catalizador de condensación adecuado para catalizar la reacción entre grupos hidroxilo o grupos isocianato. El compuesto que contiene hidroxilo del compuesto que contiene el isocianato se hacen reaccionar hasta que se forma un prepolímero de uretano que termina en grupos isocianato y, sustancialmente, éter de polialquileno; no quedan grupos hidroxilo presentes de los grupos hidroxilados.

25 Como se ha notado, esta reacción puede realizarse en presencia de un catalizador de condensación. Ejemplos de tales catalizadores incluyen las sales de estaño de ácidos carboxílicos, tales como octoato de estaño, oleato de estaño, acetato de estaño y laurato de estaño; dicarboxilatos de dialquilo estaño, tales como dilaurato de dibutil estaño y diacetato de dibutilestaño; aminas terciarias y mercaptidas de estaño. Cuando se usa, la cantidad de catalizador empleado se encuentra por lo general entre aproximadamente 0.00025 y aproximadamente 5 por ciento en peso de los reactantes catalizados, dependiendo de la naturaleza de los reactantes.

30 Los compuestos que contienen hidroxilo usados para hacer el prepolímero de poliuretano deben tener un peso molecular de 1,500 a 3,000 de peso molecular (promedio en número, "Mn"), y el compuesto que contiene isocianato debe tener un peso molecular de 150 a 400 Mn para compuestos que contienen isocianato monomérico y hasta 2,000 Mn para compuestos que contienen isocianato polimérico, tal como se mide por medio de cromatografía de permeación en gel ("GPC") usando estándares de polietilenglicol para propósitos de calibración.

El primer aducto debe tener, por lo tanto, un peso molecular en el intervalo de 55,000 a 90,000 Mn, tal como 65,000 a 75,000 Mn, medido como antes por medio de GPC.

El primer aducto debe tener de modo deseable un punto de ablandamiento por debajo de 120°C.

40 El primer aducto puede usarse en una cantidad de 0.05 a 20, tal como 0.5 a 10, por ciento en peso.

COMPUESTOS QUE CONTIENEN HIDROXILO

45 Los compuestos que contienen hidroxilo, tales como ésteres de polialquileno hidroxilado, forman un prepolímero de poliuretano con el compuesto que contiene isocianato. Los ésteres de polialquileno incluyen una serie de grupos de hidrocarburo separados por átomos de oxígeno y terminados con hidroxilo. El grupo de hidrocarburo deben ser grupos alquileno, de cadena recta o ramificada, y deben tener desde 2 hasta 6 carbonos, tal como aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, de modo deseable aproximadamente 3 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

50 Los grupos alquileno pueden derivarse, por lo tanto, de óxido de etileno, óxidos de propileno, óxidos de butileno o tetrahidrofurano. De modo preferible, los polioles de poliéter se usan para preparar el prepolímero que tienen una funcionalidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, tal como aproximadamente 2 a aproximadamente 4, de modo deseable desde aproximadamente 2 a aproximadamente 3. Por lo tanto, el éter de polialquileno hidroxilado debe tener un peso molecular de aproximadamente 400 a aproximadamente 8,000 Mn,

tal como aproximadamente 1,000 a aproximadamente 3,000 Mn.

Los compuestos que contienen hidroxilo también pueden ser prepolímeros segmentados que contienen segmentos de poliéter, tales como poliéter-amidas, poliéter-uretanos y poliéter-ureas. Tal como se usa en este contexto, polialquileno se refiere a un poliéter que tiene unidades de repetición que contienen grupos alquileno de cadena recta o ramificada.

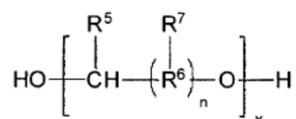
5

Otros ejemplos de compuestos que contienen hidroxilo incluyen polialquileno tioéter-poliolios, por ejemplo los productos de policondensación de tiodiglicol consigo mismo y con dioles y/o poliolios, por ejemplo, 1,6-hexandiol, trietilenglicol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol o 1,1,1-trimetilopropano.

Otros ejemplos más incluyen polibutadienos terminados con hidroxilo o dioles de poli(óxido de alquileno), tal como dioles de poli(óxido de propileno) como aquellos que se venden bajo los nombres comerciales ACCLAIM por Bayer AG y POLYMEG, por Lyondell Chemical Co., Houston, TX. Por ejemplo, ACCLAIM 2200 y POLYMEG 2000 son dioles de poli(éter de propileno) comercialmente disponibles, útiles en la presente invención. Además, TERATHANE 2000, el cual es un diol de poli(éter de butileno), también es particularmente útil en la presente.

10

Los compuestos que contienen hidroxilo pueden estar conformes a la estructura XXIII:

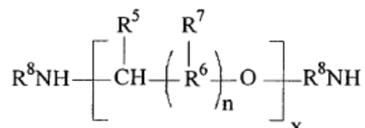


15

XXIII

donde R⁵ es H, R⁶ es CH, R⁷ es H, n es 2-6, tal como 3-4 y x es 12-45, tal como 20-35.

Además, pueden usarse poli(éteres de alquileno) terminados con amino en lugar de, o conjuntamente con poliéteres de alquileno terminados con hidroxilo y pueden estar comprendidos por la estructura XXIV:



XXIV

20

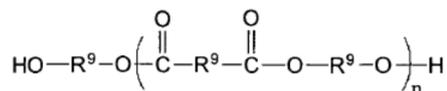
donde R⁵, R⁶, R⁷, n y x están definidos, y R⁸ es alquileno como la estructura XXIII.

Además, los compuestos que contienen hidroxilo pueden ser poliésteres terminados con hidroxilo.

Poliésteres terminados con hidroxilo incluyen una amplia variedad de materiales que incluyen ésteres de polialquilenglicol, tales como ésteres de polietileno y de polipropilenglicol.

25

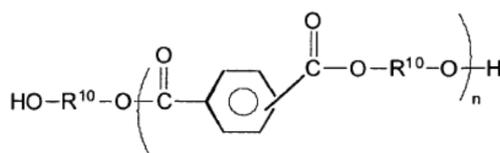
Entre los dioles de poliéster útiles están los ésteres poli alifáticos y poliaromáticos. Entre los ésteres más deseables están los ésteres aromáticos tales como aquellos que están de acuerdo con la estructura XXV



XXV

donde R⁹ es un radical poli(alquileno) o poli(arileno) y n es 1-100.

Los ésteres poli aromáticos tales como aquellos que tienen la estructura XXIV también son útiles:



XXIV

donde R¹⁰ es poli (óxido de alquileo de C₂₋₁₀), y de modo deseable óxidos de di-, tri- o tetra-metileno.

Mientras que los compuestos que contienen hidroxilo han sido discutidos bajo este encabezado, las alternativas para uso en la presente incluyen versiones amino y tiol de los mismos. Y, por supuesto, en la presente pueden usarse combinaciones de tales compuestos.

El compuesto que contiene hidroxilo debe usarse en una proporción de porcentaje en peso al compuesto que contiene isocianato en un intervalo de 1:10 a 1:2, tal como 1:8 a 1:4, por ejemplo 1:6.

COMPUESTOS QUE CONTIENEN ISOCIANATO

Los compuestos que contienen isocianato, usados para preparar el poliuretano terminado en isocianato, deben ser un poliisocianato, tal como a diisocianato (por ejemplo alifático, cicloalifático, aromático o aralifático) o triisocianato, el cual es reactivo con el compuesto que contiene hidroxilo, tal como se ha descrito antes, o, si es deseable, en combinación con extensores de cadena (compuestos de polihidroxilo de cadena corta, polisulfhidrido o poliaminas), o un prepolímero de poliisocianato derivado de una poliamina prepolimérica, tal como una poliéteramina prepolimérica.

Una variedad de diisocianatos son útiles para reacción en este respecto y la elección de cualquiera en particular será dejada para aquellas personas con habilidad ordinaria en la técnica, en parte a dictarse probablemente por la disponibilidad comercial y en parte por las propiedades deseadas de uso final.

Diisocianatos útiles incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de heptametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, diisocianato de hexadecametileno, diisocianato de octadecametileno, diisocianato de eicosametileno, diisocianato de ciclohexametileno, diisocianato de ciclopentaleno, o diisocianato de cicloheptaleno, o bis-ciclohexaleno, diisocianato de ciclohexilmetileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de fenilo, diisocianato de tolueno (tal como, 2,4-diisocianato de tolueno y 2,6-diisocianato de tolueno), diisocianato de 4,4'-difenilo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de dianisidina, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de éter de 4,4'-difenilo, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, 1,3-bis-(isocianatometil) ciclohexano, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de tetraclorofenileno, diisocianato de 2,6-dietil-p-fenileno, 3,5-dietil-4,4'-diisocianatodifenil-metano, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de etileno, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de octadecametileno, diisocianato de 2-cloropropano, diisocianato de éter 2,2'-dietílico, diisocianato de 3-(dimetilamina) pentano, diisocianato-1,4 de tetraclorofenileno, diisocianato de 3-heptano y diisocianato de transvinileno.

Ejemplos adicionales de isocianatos adecuados son 4,4'-diisocianatodifenilmetano uretanizado, 4,4'-diisocianatodifenilmetano carbodiimidizado, la uretdiona de 2,4-diisocianato de tolueno, triisocianato de trifenilmetano, el aducto formado a partir de isocianato de tolueno y trimetilolpropano, el trímero formado a partir de diisocianato de tolueno, diisocianato de m-xilileno, N,N'-di-(4-metil-3-isocianatofenil)-urea, productos mezclados de trimerización de diisocianato de tolueno y 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,6-diisocianato de hexano, 3,5,5-trimetil-1-isociano-3-isocianato de metilciclohexano (diisocianato de isoforona), N,N',N''-tri-(6-isocianatohexil)-biureta, 2,2,4-trimetil-1,6-diisocianato de hexano, 1-metil-2,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato, 4,4'-diisocianato de dicrolohexilmetano, isoforona trimérica, diisocianato, diisocianato de hexano trimérico y 2,6-diisocianatohexanoate de metilo.

Tal como se anotó antes, también pueden usarse extensores de cadena; ejemplos de estos incluyen dioles y polioles tales como 1,4-butandiol, 1,1,1-trimetilolpropano o hidroquinona éter 2-hidroxiético, o diaminas, tales como diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminociclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano y 1,2-propilenediamina, o hidrazina, hidrazidas de aminoácido, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas.

AGENTE DE TAPADO

El agente de tapado utilizado para reaccionar con el grupo terminado en isocianato del prepolímero de poliuretano terminado en isocianato en la porción C de la FIG. 2 es un compuesto de hidroxilamina que puede seleccionarse de una variedad de materiales, tal como aminofenol, como se muestra en la FIG. 1.

5 Más generalmente, el agente de tapado útil es cualquier compuesto que contiene hidroxilo, reactivo con el isocianato, incluyendo alcoholes alifáticos funcionalizados y alcoholes aromáticos, tal como fenol, y los cuales en condiciones apropiadas de reacción reaccionan con los grupos de isocianato del prepolímero de poliuretano terminado en isocianato.

10 El agente de tapado y el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato pueden hacerse reaccionar a una temperatura apropiada por un tiempo suficiente para causar reacción entre los grupos isocianato y los grupos amino en el agente de tapado. Preferiblemente, esta reacción continúa por un período de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 120 minutos, a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C. Un catalizador, tal como cualquiera de los catalizadores de condensación discutidos antes, puede usarse para mejorar tiempos de reacción al preparar el primer aducto.

En la presente pueden usarse, por supuesto, combinaciones de tales compuestos.

15 Puesto que todo el compuesto que contiene isocianato se hace reaccionar con el agente de tapado, puede usarse una cantidad apropiada de agente de tapado para facilitar tal reacción. La cantidad precisa dependerá, por supuesto, de la naturaleza, la identidad y la cantidad de los reactantes restantes que se usan para formar el primer aducto y como tal se dejará a la discreción de aquellas personas con habilidad ordinaria en la técnica.

SEGUNDO ADUCTO

20 Los aductos de compuestos de poliuretano tapados en los extremos con hidroxilo, los compuestos que contienen epoxi y los compuestos fenólico se pueden prepararse a partir de los siguientes componentes, descritos a continuación bajo encabezados separados.

Nuevamente, puede ser útil una referencia a la FIG. 2 para entender cómo puede prepararse el segundo aducto útil en la presente.

25 El segundo aducto puede usarse en una cantidad de 0.5 a 10, tal como 1 a 5, por ejemplo 2 a 4 por ciento en peso, con base en la cantidad total de la composición.

COMPUESTOS DE UN POLIURETANO TAPADOS EN LOS EXTREMOS CON HIDROXILO

30 El primer aducto es tal como se ha descrito antes y puede usarse en una cantidad de 0.05 a 10, tal como 0.1 a 5, por ejemplo 0.25 to 1, por ciento en peso del componente utilizado para formar el segundo aducto conjuntamente con los siguientes componentes.

COMPUESTO QUE CONTIENEN EPOXI

Los compuestos que contienen epoxi, disponibles comercialmente para usarse en la preparación de los aductos se ilustran más adelante.

35 Los compuestos que contienen epoxi que se usan para formar el aducto con el poliuretano tapado en los extremos con hidroxilo y los compuestos fenólicos pueden incluir compuestos multi funcionales que contienen epoxi, tales como ésteres de alquilo de C₁-C₂₈, de poli-fenol glicidilo; ésteres de poliglicidilo de pirocatequina, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenil metano (o bisfenol F, tal como RE-303-S o RE-404-S, disponibles comercialmente en Nippon Kayaku, Japón), 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil dimetil metano (o bisfenol A), 4,4'-dihidroxidifenil metil metano, 4,4'-dihidroxidifenil ciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil propano, 4,4'-dihidroxidifenil sulfona, y tris(4-hidroxifenil)metano; éteres de poliglicidilo de complejos de metal de transición; productos de cloración y bromación de los di fenoles antes mencionados; éteres de poliglicidilo de novolacs; éteres de poliglicidilo de difenoles obtenidos esterificando éteres de difenoles obtenidos esterificando sales de un ácido hidroxycarboxílico aromático con un dihaloalcano o éter de dihalodialquilo; éteres de poliglicidilo de polifenoles obtenidos condensando fenoles y haloparafinas de cadena larga que contienen al menos dos átomos de halógeno; novolaca epóxica de fenol; novolaca epóxica de cresol; y combinaciones de los mismos.

45 Entre los compuestos que contienen epoxi que son comercialmente disponibles y adecuados para uso en la presente invención estarán los derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, tales como aquellos disponibles bajo los nombres comerciales EPON 825, EPON 826, EPON 828, EPON 1001, EPON 1007 y EPON 1009 o dispersiones acuosas bajo los nombres comerciales EPI-REZ 3510, EPI-REZ 3515, EPI-REZ 3520, EPI-

5 REZ 3522, EPI-REZ 3540 o EPI-REZ 3546 de Hexion; DER 331, DER 332, DER 383, DER 354, y DER 542 de The Dow Chemical Company; GY285 de Huntsman, Inc.; y BREN-S de Nippon Kayaku, Japón. Otros compuestos adecuados que contienen epoxi incluyen poliepóxidos preparados a partir de polioles y similares y derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído; estos últimos se encuentran comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales DEN 431, DEN 438, y DEN 439 de Dow Chemical Company y una dispersión acuosa ARALDITE PZ 323 de Huntsman.

10 Los análogos de cresol también se encuentran comercialmente disponibles, tales como ECN 1273, ECN 1280, ECN 1285, y ECN 1299 o dispersiones acuosas ARALDITE ECN 1400 de Huntsman. SU-8 y EPI-REZ 5003 son novolacas epóxicas de tipo bisfenol A, disponibles en Hexion. Los modificadores funcionales de epoxi o fenoxi para mejorar la adhesión, flexibilidad y dureza, tal como los modificadores epóxicos de marca HELOXI 67, 71, 84, y 505. Cuando se usan, los modificadores funcionales epoxi o fenoxi pueden usarse en una cantidad de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1 con respecto a la resina curable térmicamente.

Por supuesto, también son deseables para uso en la presente las combinaciones de los diferentes compuestos epóxicos.

15 Los compuestos que contienen epoxi deben usarse para formar el segundo aducto en proporción porcentual en peso con el primer aducto y el compuesto fenólico de 4:3:3 a 7:0.5:2.5, tal como 6:1:3. De esta manera, se ve que los compuestos que contienen epoxi se usan en un gran exceso hacia los otros componentes.

COMPUESTOS FENÓLICOS

20 Los compuestos fenólicos pueden hacerse reaccionar conjuntamente con los compuestos que contienen epoxi y el primer aducto de poliuretano terminado en hidroxilo para formar el segundo aducto. Tal como se muestra en la porción E de la FIG. 2, el segundo aducto (mostrado como porción F de la FIG. 2) puede formarse a partir del primer aducto y un compuesto fenólico y un compuesto que contiene epoxi. Específicamente, en la FIG. 2 se usa un éter de glicidilo de bisfenol A como un compuesto que contiene epoxi y se usa bisfenol A como un compuesto fenólico.

25 Mientras que efectivamente cualquier compuesto di- o polifenólico pueden usarse en la presente, es deseable que el compuesto fenólico sea un compuesto bisfenol, tal como A, F o S.

Los compuestos fenólicos se hacen reaccionar con una porción de los compuestos que contienen epoxi y luego en el primer aducto para formar el segundo aducto.

30 El componente agente de refuerzo, cuando se usa, debe estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 por ciento en peso, tal como aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso, de modo deseable aproximadamente 15 a aproximadamente 30 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición. En esta cantidad, el componente agente de refuerzo puede mejorar el desempeño de las composiciones de la invención bajo carga dinámica.

RESINAS EPÓXICAS

35 La resinas epóxicas puede seleccionarse a partir de cualquiera de los compuestos que contienen epoxi que se describieron antes en conexión con la formación del aducto.

Una porción del compuesto que contiene epoxi, que no ha reaccionado con el compuesto fenólico, puede usarse como un soporte para el segundo aducto formado.

40 Las composiciones de la invención también pueden contener agentes de curado que son conocidos por aquellos con habilidad en la técnica.

Por ejemplo, y la gente de curado puede ser uno termo-activado de tal modo que permanece inerte hacia la resinas epóxicas por debajo de una temperatura "umbral" determinada, la cual usualmente es de al menos aproximadamente 80°C, y preferiblemente de al menos aproximadamente 100°C o superior, pero reacciona rápidamente para efectuar curado una vez que se ha excedido la temperatura de umbral.

45 Ejemplos de agentes de curado generalmente incluyen aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas, tales como bis-(4-aminofenil)-metano, resinas de anilina/formaldehído, bis-(4-aminofenil) sulfona, propano-1,3-diamina, hexametildiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diamina, m-xililendiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis-(4-aminociclohexil)-propano y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina); poliaminoamidas, por ejemplo aquellas formadas a partir de poliamidas alifáticas y ácidos grasos dimerizados o trimerizados; polifenoles, tale como resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis-(4-

hidroxifenil)-propano (bisfenol A) y resinas de fenol/aldehído; polítoles; ácidos policarboxílicos y anhídridos de los mismos, por ejemplo anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido hexafluoroendometiltetrahidroftálico, dianhídrido piromelítico, dianhídrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, los ácidos de los anhídridos antes mencionados y también ácido esoftálico y ácido tereftálico.

5 El agente de curado puede tener una acción catalítica; ejemplos de estos que tienen tal acción incluyen aminas terciarias, por ejemplo 2,4,6-tris-(dimetilaminoetil)-fenol; imidazoles o bases de Mannich; alcóxidos de metal alcalino, por ejemplo el alcóxido de Na de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano; sales de estaño de ácidos alcanoicos, por ejemplo octanoato de estaño; catalizadores de Friedel-Crafts, tales como trifluoruro de boro y trifluoruro de boro y complejos y quelatos de los mismos que se obtienen haciendo reaccionar trifluoruro de boro con, por ejemplo, 1,3-dicetonas; y amidinas, preferiblemente diciandiamida.

10 Otros ejemplos incluyen complejos de tricloruro de boro/amina y trifluoruro de boro/amina, diciandiamida, melamina, dialilmelamina, guanaminas tales como acetoguanamina y benzoguanamina, aminotriazoles tales como 3-amino-1,2,4-triazol, hidrazidas tales como dihidrazida adípica, dihidrazida esteárica, dihidrazida isoftálica, semicarbazida, cianoacetamida, y poliaminas aromáticas tales como diaminodifenilsulfonas. El uso de diciandiamida, dihidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido adípico y 4,4'-diaminodifenilsulfona se prefiere particularmente.

15 Cuando se usa el agente de curado, se presenta en una cantidad suficiente para curar la composición, tal como aproximadamente 3 a aproximadamente 15 partes por cien partes de composición curable, por ejemplo aproximadamente 5 a aproximadamente 10 partes por cien partes de composición curable.

20 p-Clorofenil-N,N-dimetilurea (MONURON), 3-fenil-1,1-dimetilurea (FENURON), 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (DIURON), N-(3-cloro-4-metilfenil)-N',N'-dimetilurea (CLORTOLURON), ter-acril- o alquilenaminas como bencildimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, piperidina o derivados de los mismos, derivados de imidazoles, en general alquilenos de C₁₋₁₂ - imidazol o N-arilimidazoles, tales como 2-etil-2-metilimidazol, 6-caprolactama, un catalizador preferido es 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol integrado a una matriz de poli(p-vinilfenol) (tal como se describe en la patente europea No. EP 0 197 892).

25 Si se desea, pueden adicionarse diluyentes reactivos, por ejemplo óxido de estireno, éter de butil-glicidilo, éter de 2,2,4-trimetilpentil-glicidilo, éter de fenil-glicidilo, éter de cresil-glicidilo o ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos, alifáticos, principalmente terciarios, sintéticos altamente ramificados a las composiciones curables para reducir su viscosidad.

30 Otros aditivos que pueden incluir las composiciones de la invención incluyen plastificantes, extensores, microsferas, materiales de carga y agentes de refuerzo, por ejemplo alquitrán de hulla, bitumen, fibras hostiles, fibras de vidrio, fibras de asbesto, fibras de boro, fibras de carbón, silicatos minerales, mica, cuarzo en polvo, óxido de aluminio hidratado, bentonita, wolastonita, caolín, sílice, aerogel o polvos de metal, por ejemplo polvo de aluminio o polvo de hierro y también pigmentos y tintes, tales como negro de humo, colores de óxido y dióxido de titanio, agentes ignífugos, agentes tixotrópicos, agentes de control de flujo, tales como siliconas, ceras y estearatos, los cuales también pueden, en parte, usarse como agentes desmoldantes, promotores de adhesión, antioxidantes y estabilizantes de luz; el tamaño y la distribución de partículas de muchos de estos puede controlarse para variar las propiedades físicas y el desempeño de las composiciones de la invención.

35 Cuando se usan, los materiales de carga se usan en una cantidad suficiente para proporcionar las propiedades reológicas deseadas. Los materiales de carga pueden usarse en una cantidad de hasta aproximadamente 50 por ciento en peso, tal como aproximadamente 5 a aproximadamente 32 por ciento en peso, por ejemplo aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso.

40 Los materiales de carga pueden ser inorgánicos, tales como sílices. Por ejemplo, el material de carga de sílice puede ser una nanopartícula de sílice. La nanoparticulada de sílice puede ser pre-dispersada en resinas epóxicas y puede seleccionarse a partir de aquellas comercialmente disponibles bajo el nombre comercial NANO POX, tal como NANOPOX XP 0314, XP 0516, XP 0525, y XP F360 de Hanse Chemie, Alemania. Estos productos NANOPOX son dispersiones de nanoparticuladas de sílice en resinas epóxicas, a un nivel de hasta aproximadamente 50% en peso. Se cree que estos productos NANOPOX tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 80 nm. El fabricante ha informado que NANOPOX XP 0314
45 contienen 40 por ciento en peso de partículas de sílice que tienen un tamaño de partícula inferior a un diámetro de 50 nm en una resina epóxica cicloalifática.

CAPA TERMOPLÁSTICA

La capa termoplástica se selecciona de un hospedero de materiales que incluyen poliéter sulfonas, polisulfonas, poliéter cetonas, poliamidas, poliamida imidas, polisiloxanos, poliéter imidas, polietileno, polipropileno,

polibutileno, copolímeros de los mismos y combinaciones de los mismos, ciertas propiedades físicas de algunos de los cuales se listan a continuación en la tabla A. Un material termoplástico particularmente deseable, útil como la capa es poliéter sulfona, tal como se encuentra disponible comercialmente en Sumitomo. La capa termoplástica se disuelven la resina matriz durante las etapas de procesamiento a la medida y luego la fase se separa durante la etapa de curado.

5

Tabla A

Material termoplástico	Tg, °C	Límite elástico, MPa	Resistencia a flexión, MPa	Módulo de elasticidad, MPa
Poliéter imida	213	105	83	1920
Poliéter sulfona	224	84	130	2600
Poliéter éter cetona	143	100	--	3800
Poliamida	167	--	145	3300

En términos generales, las temperaturas de curado de las composiciones se encuentran entre 80 y 250°C, tal como entre 100 y 180°C, por un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos a 4 horas. De esta manera, las composiciones pueden usarse a temperaturas relativamente moderadas para lograr muy buena productividad. Si se desea, el curado puede realizarse en dos etapas, por ejemplo, interrumpiendo el procedimiento de curado o, si se emplea una gente de curado para temperaturas elevadas, permitiendo que la composición curable cure parcialmente a temperaturas más bajas. Los productos obtenidos de esta manera se llaman resinas de etapa B y son adecuados, por ejemplo, para aplicaciones de pre-impregnado o impregnado de haz de fibras, discutidas más detalladamente más adelante.

10

15

La fibra usada para formar el material pre-impregnado a partir del cual se prepara la lámina pre-impregnada puede construirse a partir de fibras unidireccionales, fibras tejidas, fibras cortadas, fibras no tejidas o fibras largas discontinuas.

20

La fibra elegida puede seleccionarse de carbón, diamante, aramida, boro, polialquileno, polibenzimidazol, poliéter-étercetona, sulfuro de polifenileno, poli p-fenileno benzobisoxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato, polietileno y naftenato.

El carbón se selecciona de poliacrilonitrilo, alquitrán y acrílico, y el vidrio se selecciona de vidrio S, vidrio S2, vidrio E, vidrio R, vidrio A, vidrio AR, vidrio C, vidrio D, vidrio ECR, filamento de vidrio, vidrio básico, vidrio T y vidrio de óxido de zirconio.

25

30

La invención se refiere a procedimientos para producir una lámina pre-impregnada. Uno procedimiento de este tipo incluye los pasos de suministrar un primer material pre-impregnado; suministrar un segundo material pre-impregnado, en cuyo caso al menos uno del primer material pre-impregnado o el segundo material pre-impregnado se prepara a partir de una resina matriz que comprende una composición endurecida que contiene benzoxazina; y suministrar una capa intermedia termoplástica; unir el primer material pre-impregnado y el segundo material pre-impregnado con la capa intermedia termoplástica entre los dos materiales para formar una ensamblaje de lámina pre-impregnada; y someter el montaje de lámina pre-impregnada resultante a condiciones de temperatura y presión elevadas, suficientes para formar una lámina pre-impregnada.

De acuerdo con la presente invención también pueden prepararse láminas de fibras impregnadas.

35

Las láminas pre-impregnadas de la invención son particularmente útiles en la fabricación y montaje de partes composite para usos finales aeroespaciales e industriales, pegado de partes composite y metálicas, núcleo y relleno de núcleo para estructuras sándwich y revestimiento de composites.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Síntesis de aductos

40

Primer aducto

El primer aducto se formó tal como sigue:

- instalar un reactor con un suministro de gas nitrógeno seco positivo, capacidad de calentamiento y enfriamiento,

ES 2 614 644 T3

capacidad de agitación y capacidad de monitoreo de temperatura.

- Adicionar 50.00 partes de resina epóxica DER 332 al reactor.
- Adicionar 42.86 partes de poliéter glicol TERATHANE 2000 al reactor.
- 5 - Calentar el contenido del reactor a una temperatura de 107°C (225°F) a presión reducida de más de 0.95 Bar (vacío de 28 pulgadas de Hg), mezclando por un período de tiempo de 60 minutos.
- Apagar la fuente de vacío del reactor y hurgar nitrógeno seco al espacio frontal del reactor.
- Enfriar el contenido del reactor a una temperatura de 77°C (170°F).
- Mientras se mezcla, adicionar cuidadosamente 0.0005 partes de catalizador de dilaurato de dibutil estaño al 95%.
- 10 - Adicionar 6.57 partes de MONDUR M (diisocianato de 4,4' metileno).
- Ajustar los puntos establecidos de mezcla de temperatura para mantener una temperatura de 82°C (180°F) y mantener un flujo positivo de nitrógeno seco.
- Monitorear el incremento de peso molecular del primer aducto que se está formando, utilizando GPC.
- 15 - Cuando el peso molecular alcanza 62,000, adicionar 0.57 partes de p-aminofenol y continuar mezclando a una temperatura de 82°C (180°F) con flujo positivo de nitrógeno seco.
- Monitorear el contenido de isocianato de la mezcla de reactor utilizando IR hasta que haya reaccionado todo el isocianato.
- Transferir la mezcla del primer aducto de prepolímeros de poliuretano terminado con hidroxilo a resina epóxica a contenedores de almacenamiento.
- 20 Segundo aducto
- El segundo aducto se formó tal como sigue:
- Configurar un reactor con capacidad de calentamiento y enfriamiento, capacidad de agitación y capacidad de monitoreo de temperatura.
- 25 - Adicionar 29.61 partes de mezcla EPON 826/BLENDEX 338 (22.78 partes de EPON 826 y 6.83 partes de BLENDEX 338), 1.82 partes de EPON 828 y 8.89 partes del primer aducto al reactor y mezclar a una temperatura de 82°C (180°F).
- Adicionar 15.22 partes de bisfenol A, calentar el contenido del reactor a una temperatura de 100°C (230°F), mezclar hasta que esté homogénea y luego enfriar a una temperatura de 77°C (170°F).
- 30 - Adicionar 0.015 partes de yoduro de trifenilfosfina etilo y calentar el contenido del reactor a una temperatura de 135°C (275°F) mezclando hasta que la viscosidad a una temperatura de 121°C (250°F) presenta una viscosidad superior a 400 Pas (4,000 poise).
- Adicionar 27.78 partes de mezcla de EPON 826/BLENDEX 338 (21.37 partes de EPON 826 y 6.41 partes de BLENDEX 338) y mezclar a presión reducida superior a 0.85 bar (vacío de 25 pulgadas de Hg),
- 35 - Adicionar 10 partes de EPON 828 y 6.67 partes del primer aducto y mezclar a presión reducida superior a 0.85 bar (vacío de 25 • pulgadas de Hg).
- Transferir la mezcla del primero y del segundo aductos en resina epóxica a contenedores de almacenamiento.

Ejemplo 2

Formulación de la composición

ES 2 614 644 T3

Las composiciones fueron formuladas a partir de los componentes anotados en las cantidades declaradas en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Componente		Muestra No./ Amt. (% en peso)	
Tipo	Identidad	1	2
Benzoxazina	XV	80	80
Agente de refuerzo	Primer aducto/ segundo aducto	9.44	--
	Aducto de Malhaupt*	--	9.44
Preparado de acuerdo con la patente estadounidense No. 5,278,257 (Malhaupt)			

5 Los constituyentes de las muestras se adicionaron tal como sigue:

La benzoxazina fue desgasificada y calentada a una temperatura de 104°C (220°F) por un período de tiempo de aproximadamente 15 a 20 minutos para volverla capaz de fluir, sin iniciar el curado.

Para la muestra No. 1 los agentes de refuerzo compuestos del primer aducto y segundo aducto se mezclaron con la benzoxazina hasta que se formó una mezcla homogénea.

10 Para la muestra No. 2 se mezcló el aducto Malhaupt con la benzoxazina hasta que se observó una mezcla homogénea y transparente.

15 Cada una de las muestras Nos. 1 y 2 fue dispersada en un molde preparado caliente. Una vez las muestras se hubieron enfriado dentro de sus molde respectivos, el aducto Malhaupt de la muestra No. 2 fue observado visualmente para separar y recoger sobre la superficie de la muestra, formando remolinos iridiscente es dentro del cuerpo de la fundición. No se hizo tal observación con la muestra No. 1.

Las muestras fueron curadas cada una en una autoclave a 6.2 bar (90 psi) de presión, aumentando gradualmente a una temperatura de 177°C (350°F) a 2.8°C/min (5°F/min) y manteniendo durante 3 horas a esa temperatura, seguido de un período de enfriamiento de 60 minutos a 32°C (90°F). Después de completar este perfil de curado, cada una de las muestras fue considerada "formada" en un panel dentro del molde respectivo.

20 Después del curado, se observó que la porción superior/exterior del panel formado a partir de la muestra No. 2 era pegajosa (no curada) y hubo separación en el fondo del panel.

Normalmente paneles son evaluados mediante uno o más de los siguientes procedimientos: 1. Análisis térmico mecánico dinámico ("DMTA"); Tg -- seco y mojado, 2. % de absorción de agua, 3. Resistencia a la tracción y módulo elástico, 4. % de elongación y 5. % de volátiles.

25 DMTA fue efectuado en muestras curadas usando elementos fijos de ménsula doble. Las muestras curadas fueron equilibradas de modo isotérmico a una temperatura de 40°C en un horno y la temperatura se incrementó a una velocidad de rampa de 5°C/min hasta una temperatura de 250°C. Los valores de Tg fueron obtenidos a partir de esta evaluación de DMTA desde el principio G', módulo de cizallamiento por almacenamiento.

30 Las muestras curadas también se sometieron a agua hirviendo durante 3 días y se registró aumento de peso. Los valores de Tg fueron obtenidos a partir de estas muestras usando una evaluación de DMTA.

La resistencia a la tracción, la elongación y el módulo fueron determinados de acuerdo con ASTM D 790, usando muestras curadas con las siguientes dimensiones de espécimen: 0.3x1.3x10.2cm (0.125 x 0.5 x 4 pulgadas), envergadura 5.1cm (2 in), velocidad de ensayo: 01.cm (0.05 in./min).

35 Aquí, el % de volátiles fue determinado en 0.41%. El porcentaje de volátiles fue determinado por pérdida de peso de una muestra de 2 a 3 g en un plato de aluminio acondicionado para un período de tiempo de 30 minutos a una temperatura de 130°C en una estufa de aire forzado.

Los paneles fueron inaceptables para ensayar usando los cuatro procedimientos restantes.

40 A diferencia del panel formado de la muestra No. 2, se observó que el panel formado de la muestra No. 1 era un material duro, seco, reticulado, sin evidencia de separación de agente de refuerzo de una matriz de benzoxazina. El desempeño del panel hecho de la muestra No. 1 se expone más adelante en la tabla 2:

Tabla 2

Tg, DMTA seco, E' inicio, °C	194
Tg, DMTA mojado, E' inicio, °C	165
Absorción de humedad, % después de 3 días de agua hirviendo	1.32
Resistencia a la tensión, 23°C, MPa	68.6
Módulo elástico, 23°C, GPa	3.9
Elongación hasta fallo, %	2.1

5 Las láminas pre-impregnadas pueden entenderse mejor con referencia a la FIG. 1. En la FIG. 1 se muestra una lámina pre-impregnada casi-isotrópica en una vista despiezada. Los materiales pre-impregnado se muestran como cualquier otra capa en la FIG. 1 con una flecha apuntando al mismo en la parte derecha de la figura. Las capas termoplásticas aparecen entre cada capa pre-impregnada en la FIG. 1 con una flecha apuntando a las mismas en la parte izquierda de la figura. Las capas pre-impregnadas están orientadas por referencia al número de grados retiradas del centro, tal como se indica en el lado derecho de la figura.

10 Se usó una resina de matriz con base en 75% de benzoxazina y 25% de resina epóxica para formar los materiales pre-impregnados a partir de los cuales se iban a preparar las láminas pre-impregnadas. Se usó RADEL 704 (una poliéter sulfona) como película termoplástica entre los materiales pre-impregnados formados de la resina matriz y la fibra de carbón. Las láminas pre-impregnadas ensambladas con base en esta construcción, con referencia a la FIG. 1 fueron curadas en una autoclave a 6.2 bar (90 psi) de presión, aumentando a 2.8°C/min (5°F/min) hasta una temperatura de 110°C (230°F) y manteniendo por 30 minutos y luego aumentando a 177°C (350°F) y manteniendo a esa temperatura por 2 horas para permitir que ocurra el curado. 15 Una vez curado, la lámina pre-impregnada fue enfriada a 2°C (90°F) durante 60 minutos. Después de completar este perfil de curado, la lámina pre-impregnada se consideró "formada" en un panel dentro del molde.

20 Las láminas pre-impregnadas hechas de esta manera tal como se muestran en la FIG. 1 fueron evaluadas y exhibieron un CAI de 225.5 Mpa. En contraste, una lámina pre-impregnada hechas sin la película termoplástica exhibió un CAI de 187.8 Mpa. De esta manera, se observó un incremento de 20% en CAI con la lámina pre-impregnada hecha con la capa intermedia termoplástica de acuerdo con la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una lámina preimpregnada que comprende:

- (a) un primer material preimpregnado;
- (b) un segundo material preimpregnado; y

5 (c) una capa termoplástica entre los mismos,

en la cual al menos uno del primer material preimpregnado o el segundo material preimpregnado está hecho de una resina matriz que comprende una composición que contiene benzoxazina, y

10 en la cual la capa termoplástica es un material seleccionado del grupo consistente en poliéter sulfonas, polisulfonas, poliéter cetonas, poliamidas, poliamida imidas, polisiloxanos, poliéter imidas, polietileno, polipropileno, polibutileno, copolímeros de los mismos y combinaciones de los mismos, y dicho material tiene una temperatura de fusión o de ablandamiento en el intervalo de la temperatura de curado de dicha resina matriz y es al menos parcialmente soluble en dicha resina matriz a una temperatura por debajo de dicha temperatura de curado de la resina matriz.

2. La lámina preimpregnada de la reivindicación 1, en la cual el segundo material preimpregnado está construido de un material diferente del primer material preimpregnado.

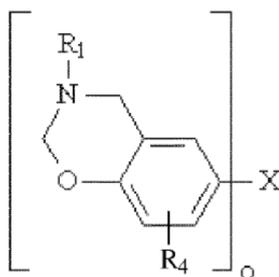
15 3. La lámina preimpregnada de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en cuyo caso el primer material preimpregnado está reforzado con fibra, con una fibra seleccionada del grupo que consiste en carbón, vidrio, aramida, boro, polialquileno, polibenzimidazol, poliéter-étercetona, sulfuro de polifenileno, poli p-fenileno benzobisoxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato, polietileno y naftenoato.

20 4. La lámina preimpregnada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en cuyo caso el segundo material preimpregnado está reforzado con fibra, con una fibra seleccionada del grupo que consiste en carbón, vidrio, aramida, boro, polialquileno polibenzimidazol, poliéter-étercetona, sulfuro de polifenileno, poli-p-fenileno benzobisoxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato, polietileno, polipropileno, polibutileno y naftenoato.

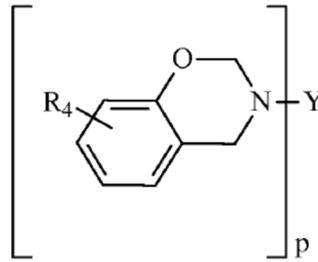
25 5. La lámina preimpregnada de la reivindicacións 3 o 4, en la cual el vidrio es un miembro seleccionado del grupo que consiste en vidrio S, vidrio S2, vidrio E, vidrio R, vidrio A, vidrio AR, vidrio C, vidrio D, vidrio ECR, filamento de vidrio, vidrio básico, vidrio T y vidrio de óxido de zirconio.

30 6. La lámina preimpregnada de la reivindicación 1, en la cual la composición que contiene benzoxazina comprende uno o más agentes de refuerzo seleccionados del grupo que consiste en un primer aducto preparado a partir de compuestos que contienen hidroxilo, compuestos que contienen isocianato, y un primer compuesto fenólico, un aducto preparado a partir del primer aducto, compuestos que contienen epoxi y un segundo compuesto fenólico; 1,3-butadieno/acrilonitrilo; 1,3-butadieno/ésteres de ácido (met)acrílico; 1,3-butadieno/ésteres de ácido metacrílico; un copolímero de injerto de 1,3-butadieno/acrilonitrilo/estireno; un copolímero de injerto de 1,3-butadieno/metacrilato de metilo/estireno; un copolímero de 1,3-butadieno/acrilonitrilo; polímeros de núcleo-cáscara; poliéter sulfona; poliamida imidas; polisulfonas; poliéter cetonas; copolímero de acrilonitrilo-butadieno que como grupos terminales tienen aminas secundarias; copolímero de acrilonitrilo-butadieno que como grupos terminales tiene carboxilo; poli(óxido de propileno); polietileno terminado en amino, polipropileno, sulfuro de polibutileno; poliéterimida; polisiloxanos; poliamidas; óxido de polifenileno y combinaciones de los mismos.

7. La lámina preimpregnada de la reivindicación 1, en la cual el componente de benzoxazina comprende uno o más de



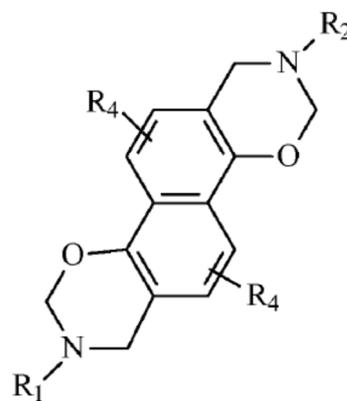
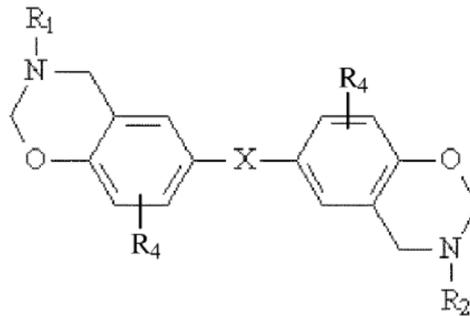
en la cual o es 1-4, X se selecciona del grupo que consiste en un enlace directo (cuando o es 2), alquilo (cuando o es 1), alquileo (cuando o es 2-4), carbonilo (cuando o es 2), tiol (cuando o es 1), tioéter (cuando o es 2), sulfóxido (cuando o es 2), y sulfona (cuando o es 2), R₁ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, y arilo, y R₄ se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo, y alquileo, o

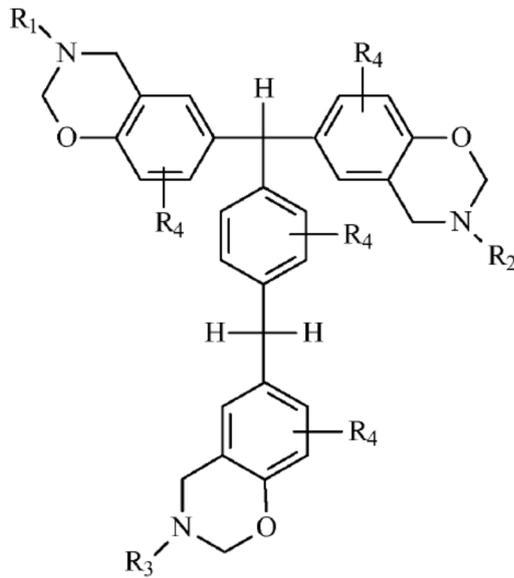
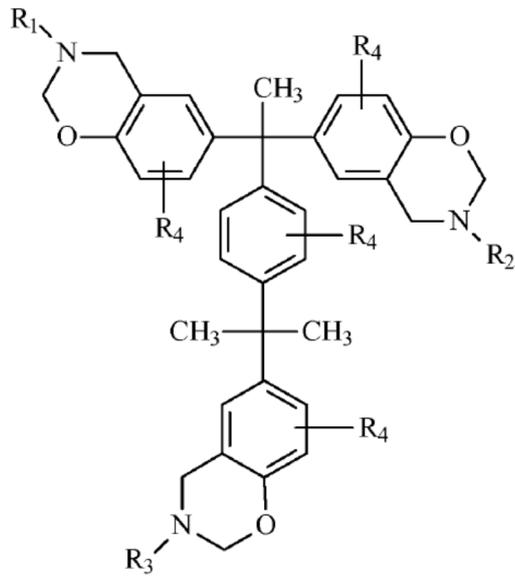


5

en la cual p es 2, Y se selecciona del grupo que consiste en bifenilo (cuando p es 2), difenil metano (cuando p es 2), difenil isopropano (cuando p es 2), sulfuro de difenilo (cuando p es 2), difenil sulfóxido (cuando p es 2), difenil sulfona (cuando p es 2), y difenil cetona (cuando p es 2), y R₄ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo y alquileo.

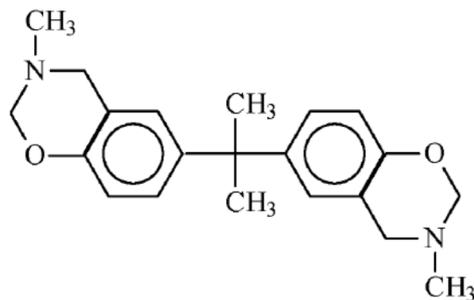
10 8. La lámina preimpregnada de la reivindicación 1, en cuyo caso el componente de benzoxazina comprende uno o más de

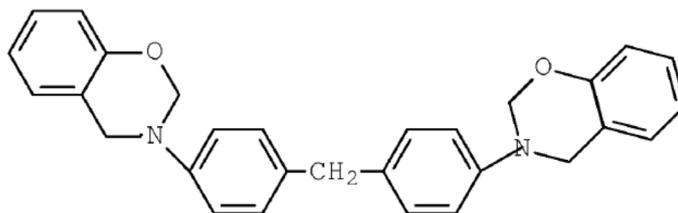
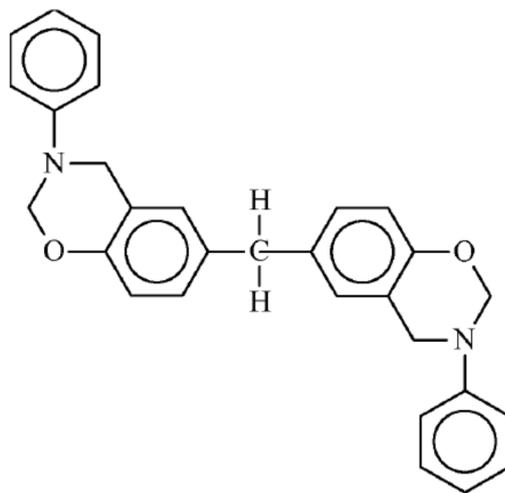
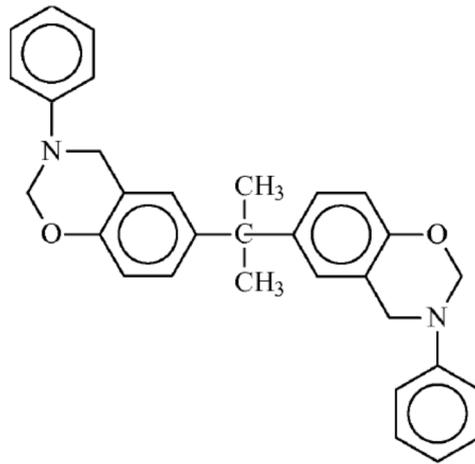
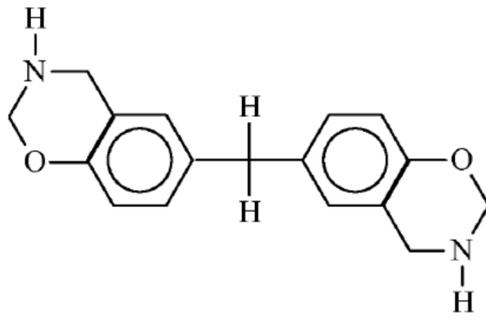


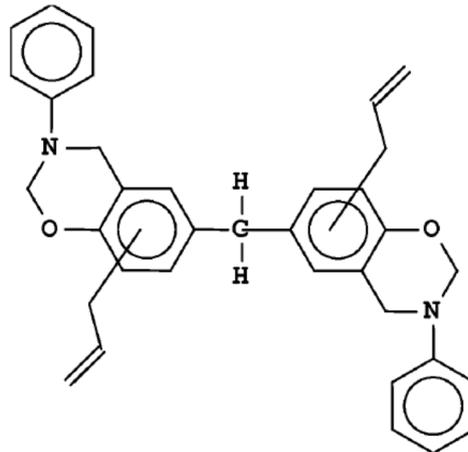
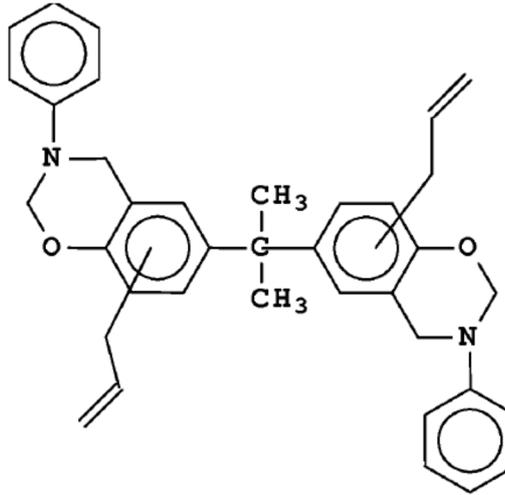
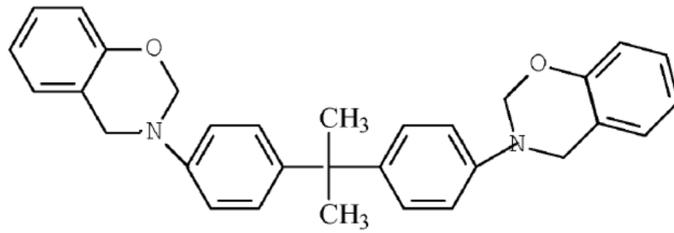


5 en la cual X se selecciona del grupo que consiste en un enlace directo, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O y O=S=O, y R₁, R₂, y R₃ son iguales o diferentes y alquilo, y R₄ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquenilo y arilo.

9. La lámina preimpregnada de la reivindicación 1, en la cual el componente de benzoxazina comprende uno o más de







10. La lámina preimpregnada de la reivindicación 1, en la cual la capa termoplástica es poliéter sulfona.
- 5 11. La lámina preimpregnada de la reivindicación 1, que comprende además un componente de material de carga inorgánico que es sílice que tiene un tamaño de partícula en la región de nanoescala.
12. Productos curados de reacción de la lámina preimpregnada de acuerdo con la reivindicación 1.
13. Un procedimiento para producir una lámina preimpregnada, cuyas etapas comprenden:
- A) suministrar un primer material preimpregnado;
- 10 B) suministrar un segundo material preimpregnado, en cuyo caso al menos uno del primer material preimpregnado o el segundo material preimpregnado es preparado a partir de una resina matriz que comprende una composición endurecida que contiene benzoxazina;

- 5 C) suministrar una capa intermedia termoplástica, en cuyo caso la capa intermedia termoplástica es un material seleccionado del grupo que consiste en poliéter sulfonas, polisulfonas, poliéter cetonas, poliamidas, poliamida imidas, polisiloxanos, poliéter imidas, polietileno, polipropileno, polibutileno, copolímeros de los mismos y combinaciones de los mismos, y dicho material tiene una temperatura de fusión o de ablandamiento en la región de la temperatura de curado de dicha resina matriz y es al menos parcialmente soluble en dicha resina matriz a una temperatura por debajo de dicha temperatura de curado de la resina matriz;
- D) unir el primer material preimpregnado y el segundo material preimpregnado con la capa intermedia termoplástica entre los mismos para formar un montaje de lámina preimpregnada; y
- 10 E) someter el montaje de la mina pre-impregnada resultante a condiciones de temperatura y presión elevadas, suficientes para formar una lámina preimpregnada.
14. Una lámina preimpregnada hecha por medio del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.

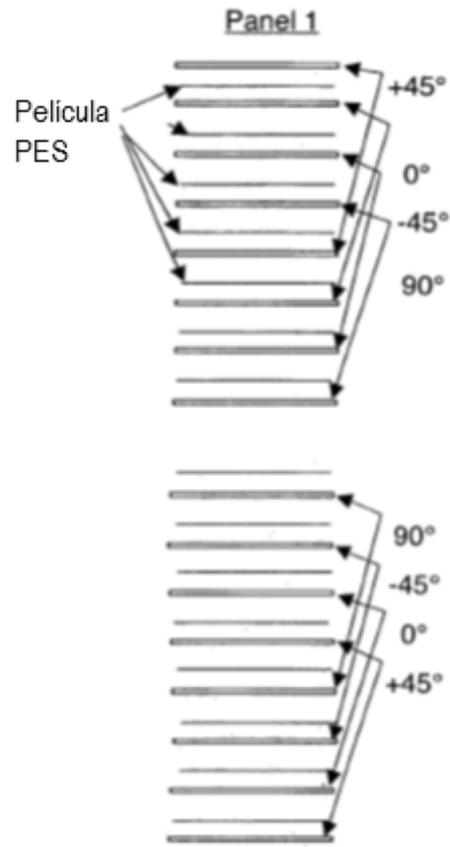


FIG. 1

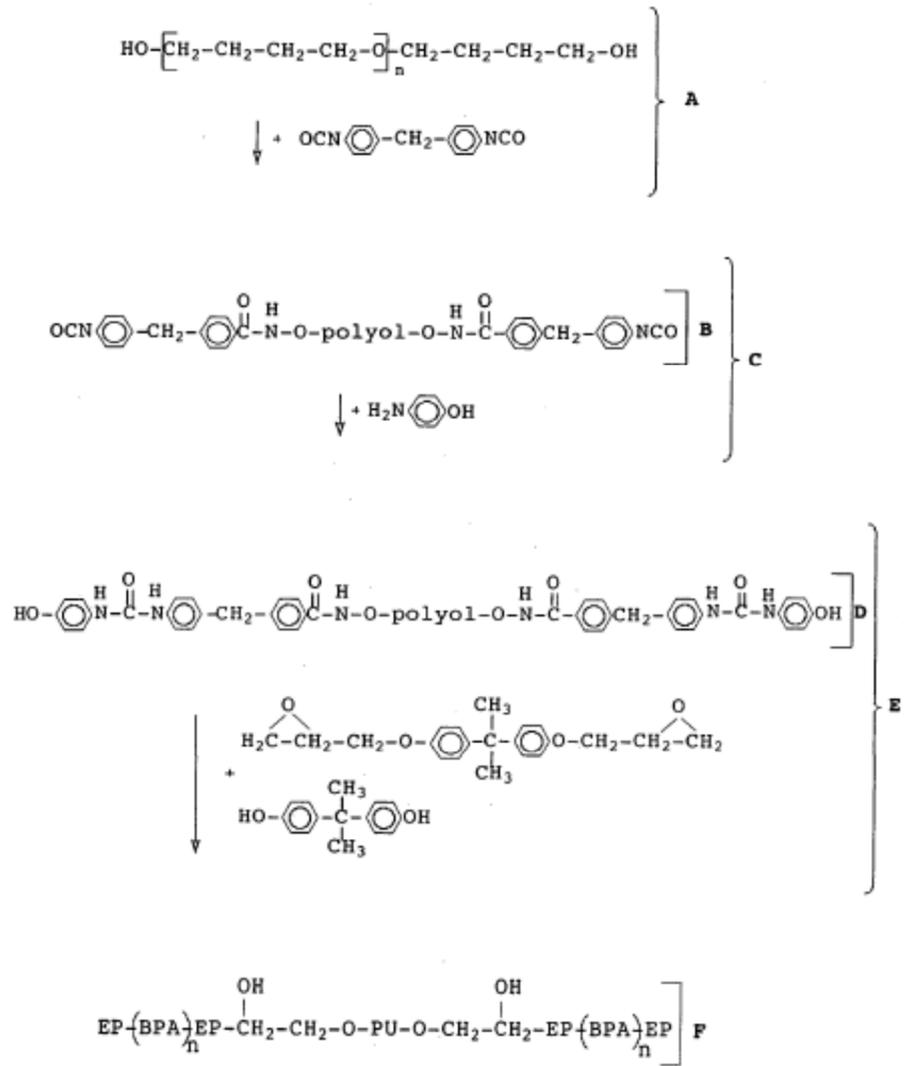


FIG. 2