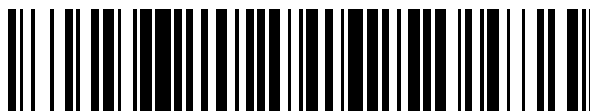


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 154**

51 Int. Cl.:

C08K 5/35	(2006.01)	C09J 7/02	(2006.01)
C08L 51/00	(2006.01)	C09J 11/06	(2006.01)
C08L 21/00	(2006.01)	C08L 63/00	(2006.01)
B29C 70/00	(2006.01)		
C08K 3/36	(2006.01)		
C09J 7/00	(2006.01)		
D06M 23/00	(2006.01)		
C08K 7/02	(2006.01)		
C08K 5/357	(2006.01)		
C08J 5/24	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2007 PCT/US2007/023859**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2008 WO08060545**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2007 E 07840041 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2081988**

54 Título: **Composiciones de benzoxazina con cauchos de núcleo-envoltura**

30 Prioridad:

13.11.2006 US 865462 P

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

03.07.2017

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 2 621 154 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de benzoxazina con cauchos de núcleo-envoltura

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 Las composiciones curables, tales como las basadas en benzoxazina junto con cauchos de núcleo-envoltura, son útiles en aplicaciones en la industria aeroespacial, tales como por ejemplo como una composición curable por calor para su uso como una resina de matriz o un adhesivo, y forman la base de la presente invención.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Se han usado mucho resinas epoxi con diversos agentes de curado en las industrias aeroespacial y electrónica, como adhesivos y como resinas de matriz para su uso en un conjunto de preimpregnado con una diversidad de sustratos.

20 Las benzoxazinas en sí se han presentado en la bibliografía por tener, en general, una alta temperatura de transición vítrea, buenas propiedades eléctricas (por ejemplo, constante dieléctrica) y baja inflamabilidad.

25 Se conocen mezclas de resinas epoxi y benzoxazinas. Véanse, por ejemplo, las Patente de los Estados Unidos N.º 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) y 5.445.911 (Schreiber). Estas mezclas parecen ser potencialmente útiles en la industria electrónica, ya que las resinas epoxi pueden reducir la viscosidad en estado fundido de benzoxazinas permitiendo el uso de una carga de relleno mayor mientras se mantiene una viscosidad procesable. No obstante, las resinas epoxi a menudo incrementan indeseablemente la temperatura a la que se polimerizan las benzoxazinas.

30 También se conocen mezclas ternarias de resinas epoxi, benzoxazina y resinas fenólicas. Véase la Patente de Estados Unidos N.º 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).

35 Otras resinas, tales como monómeros reactivos, polímeros y oxazolinas, copolímeros de poliimida/siloxano y ésteres de cianato son también conocidas. Véase, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos N.º 4.806.267 (Culbertson), en relación con las oxazolinas y J. McGrath y col., "Synthesis and Characterization of Segmented Polyimide-Polyorganosiloxane Copolymers", *Advances in Polym. Sci.*, Vol. 140, Springer-Verlag, Berlín 61-105 (1999) en relación con copolímeros de polibenzoxazina polimida-poliorganosiloxano.

40 Además, en J. Jang y col., "Performance Improvement of Rubber Modified Polybenzoxazine", *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1-10 (1998), los autores indican el uso de polibenzoxazina modificada con caucho de butadieno acrilonitrilo terminado en amina y con caucho de acrilonitrilo butadieno terminado en carboxilo para mejorar las propiedades mecánicas. La polibenzoxazina elegida se sintetizó a partir de bisfenol A, formaldehído y la amina aromática, anilina.

45 Recientemente, Henkel Corporation diseñó y desarrolló composiciones curables por calor que comprenden un componente de benzoxazina de determinadas estructuras definidas y un componente endurecedor que comprende copolímero de acrilonitrilo-butadieno que tiene grupos terminales de amina secundaria. En un aspecto, los productos de reacción curados de las composiciones son capaces de demostrar al menos uno de una Tg en húmedo de al menos 350 °F, una dureza medida por G_{I_c} de al menos 2,43 m·kg./m², una disminución porcentual en ΔH de al menos 15 % en comparación con una benzoxazina preparada a partir de bisfenol F y anilina y una disminución porcentual de Tg en húmedo en comparación con Tg en seco con un aumento de concentración de endurecedor inferior a 6 %. En otro aspecto, con determinadas benzoxazinas, en los productos de reacción curados de las composiciones la Tg y la dureza medida por G_{I_c} aumentan cuando aumenta la cantidad de endurecedor en la composición. Véase la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º US 2004/261660.

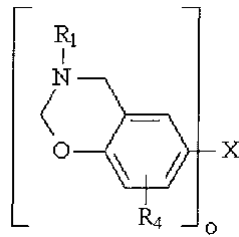
50 A pesar del estado de la tecnología sigue existiendo una necesidad no satisfecha en el mercado de una composición curable por calor basada en la combinación de una benzoxazina preparada a partir de bisfenol A, formaldehído y alquilaminas y caucho de núcleo-envoltura.

Sumario de la invención

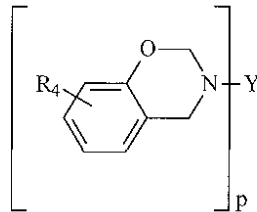
60 La invención proporciona composiciones curables por calor que incluyen la combinación de un componente de benzoxazina y un caucho de núcleo-envoltura.

65 El caucho de núcleo-envoltura está presente como partículas de tamaño nanométrico que tienen generalmente un núcleo compuesto de un material polimérico que tiene propiedades elastómeras o gomosas rodeadas por una envoltura compuesta de un material polimérico no elastómero.

En un aspecto, la invención proporciona un componente de benzoxazina que comprende

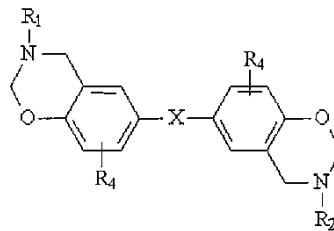


- 5 en el que o es 1-4, X es un enlace directo (cuando o es 2), alquilo (cuando o es 1), alquileo (cuando o es 2-4), carbonilo (cuando o es 2), tiol (cuando o es 1), tioéter (cuando o es 2), sulfóxido (cuando o es 2) y sulfona (cuando o es 2) y R₁ es alquilo, tal como metilo, etilo, propilos y butilos, o



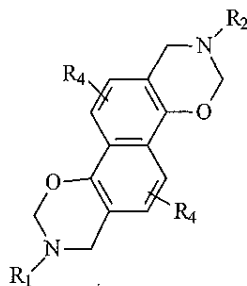
- 10 en el que p es 2, Y se selecciona de bifenilo (cuando p es 2), difenilmetano (cuando p es 2), difenilisopropano (cuando p es 2), difenilsulfuro (cuando p es 2), difenilsulfóxido (cuando p es 2), difenilsulfona (cuando p es 2) y difenilcetona (cuando p es 2) y R₄ se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alquileo; y un caucho de núcleo-envoltura.

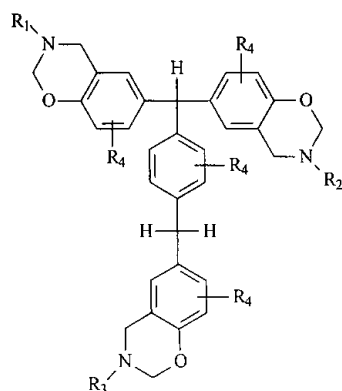
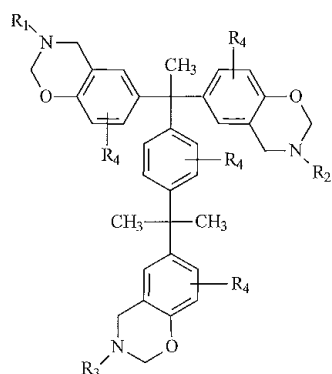
- 15 En una realización más específica de ese aspecto de la invención, el componente de benzoxazina está abarcado por



y la composición curable por calor puede comprender opcionalmente además uno o más de:

- 20

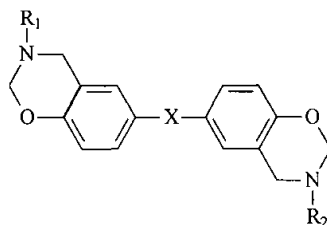




en la que X se selecciona de un enlace directo, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O y O=S=O y R₁, R₂ y R₃ son iguales o diferentes, y alquilo, tal como metilo, etilo, propilos y butilos y R₄ se seleccionan de hidrógeno, alquilo, alquenilo y arilo.

5

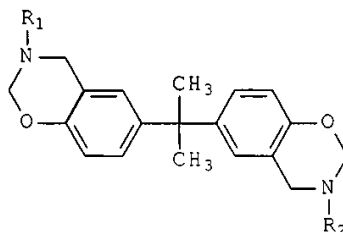
En una realización más particular, la benzoxazina está abarcada por



en la que X se selecciona de un enlace directo, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O y O=S=O y R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan de metilo, etilo, propilos y butilos.

10

En aún una realización más específica de ese aspecto de la invención, el componente de benzoxazina está abarcado por



15

en el que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan de metilo, etilo, propilos y butilos, aunque en una realización particularmente deseable R₁ y R₂ son cada uno metilo.

20

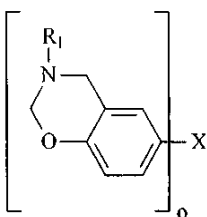
La invención se refiere además a preimpregnados de las composiciones inventivas y productos de reacción curados de los mismos, a preimpregnados de las composiciones inventivas y productos de reacción curados de los mismos, a preimpregnados de estopa de las composiciones inventivas y productos de reacción curados de los mismos y a procesos para producir los preimpregnados y preimpregnados de estopa, a composiciones adhesivas de las

composiciones inventivas y películas de las mismas, a métodos de preparación y uso de las composiciones inventivas, a artículos de fabricación ensamblados con las composiciones inventivas y similares.

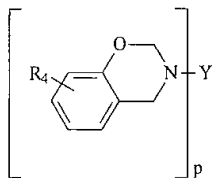
Descripción detallada de la invención

5 Como se ha indicado anteriormente, la presente invención proporciona composiciones curables por calor, que incluyen la combinación de un componente de benzoxazina y un caucho de núcleo-envoltura.

10 En un aspecto, la invención proporciona un componente de benzoxazina que comprende

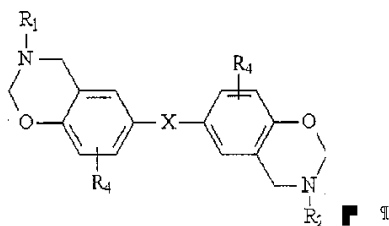


15 en el que o es 1-4, X es un enlace directo (cuando o es 2), alquilo (cuando o es 1), alqueno (cuando o es 2-4), carbonilo (cuando o es 2), tior (cuando o es 1), tioéter (cuando o es 2), sulfóxido (cuando o es 2) y sulfona (cuando o es 2) y R1 es alquilo, tal como metilo, etilo, propilos y butilos, o

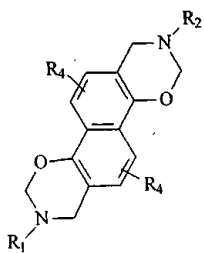


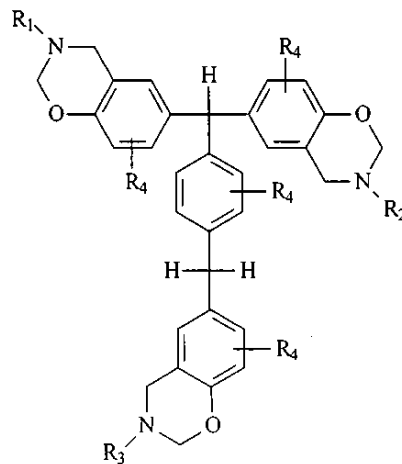
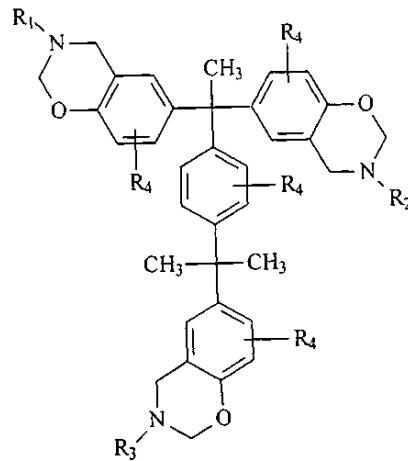
20 en el que p es 2, Y se selecciona de bifenilo (cuando p es 2), difenilmetano (cuando p es 2), difenilisopropano (cuando p es 2), difenilsulfuro (cuando p es 2), difenilsulfóxido (cuando p es 2), difenilsulfona (cuando p es 2) y difenilcetona (cuando p es 2) y R4 se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno; y un caucho de núcleo-envoltura.

En una realización más específica de ese aspecto de la invención, el componente de benzoxazina está abarcado por uno o más de



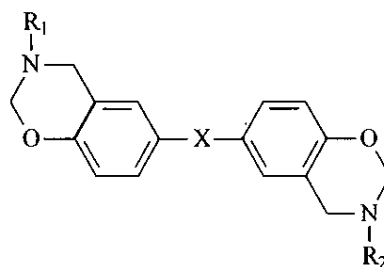
25 y la composición curable por calor puede comprender opcionalmente además uno o más de:





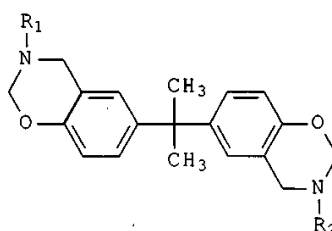
en la que X se selecciona de un enlace directo, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O y O=S=O y R₁, R₂ R₃ y R₄ son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, alquilo, alqueno y arilo.

- 5 En una realización más particular, la benzoxazina está abarcada por



en la que X se selecciona del grupo que consiste en un enlace directo, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S=O y O=S=O S, y R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan de metilo, etilo, propilos y butilos.

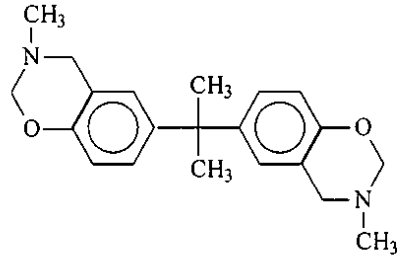
- 10 En aún una realización más específica de ese aspecto de la invención, el componente de benzoxazina está abarcado por



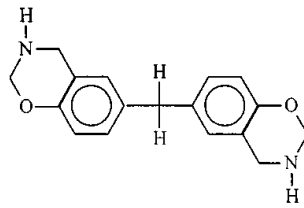
en el que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y se seleccionan de metilo, etilo, propilos y butilos, aunque en una realización particularmente deseable R_1 y R_2 son cada uno metilo.

5

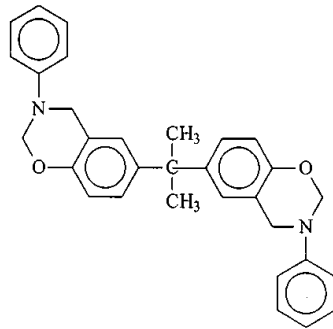
Ejemplos específicos de benzoxazinas útiles en la presente invención incluyen uno o más de



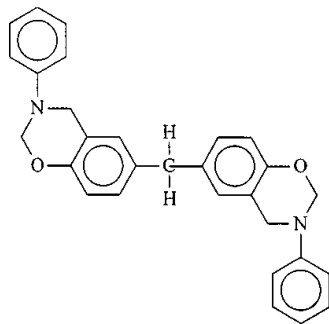
I



II

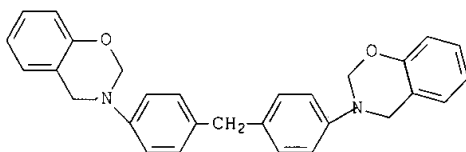


III

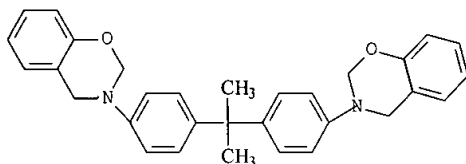


IV

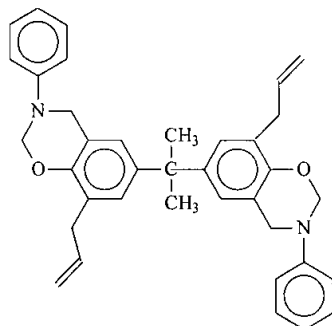
10



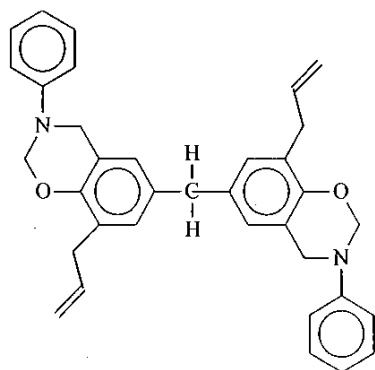
V



VI



VII



VIII

- 5 El componente de benzoxazina de la presente invención se puede preparar típicamente haciendo reaccionar un compuesto fenólico, tal como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o tiodifenol, con un aldehído y una alquilamina. La Patente de Estados Unidos N.º 5.543.516 describe un método de formación de benzoxazinas, en el que el tiempo de reacción puede oscilar de unos pocos minutos a unas pocas horas, dependiendo de la concentración de reactivos, de la reactividad y de la temperatura. Véase también Burke y col., J. Org. Chem., 30(10), 3423 (1965); véase en general las Patentes de los Estados Unidos N.º 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) y 5.443.911 (Schreiber).

15 Las benzoxazinas están disponibles en la actualidad en el mercado en varias fuentes, incluyendo Huntsman Specialty Chemicals, Inc., Brewster, Nueva York, Georgia-Pacific Resins, Inc. y Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japón, la menos importante de ellas ofrece entre otras resinas de benzoxazina B-a, B-m, C-a y F-a. De entre estas, el componente de benzoxazina de la presente invención está, con frecuencia, deseablemente dentro de la familia de la resina de benzoxazina B-m.

La polimerización de benzoxazina también puede iniciarse mediante iniciadores catiónicos, tales como ácidos de Lewis y otros iniciadores catiónicos conocidos, tales como haluros metálicos; derivados organometálicos; compuestos de metaloporfirina tales como cloruro de ftalocianina de aluminio; tosionato de metilo, triflato de metilo y ácido triflúrico; y oxihaluros.

5 El componente de benzoxazina debe estar presente en una cantidad en el intervalo de 10 a 99 por ciento en peso, tal como 25 a 75 por ciento en peso, deseablemente 35 a 65 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

10 La invención incluye también cauchos de núcleo-envoltura.

Las partículas de caucho que tienen una estructura núcleo-envoltura son un componente adicional de las composiciones de la presente invención. Tales partículas tienen generalmente un núcleo compuesto de un material polimérico que tiene propiedades elastómeras o gomosas (es decir, una temperatura de transición vítrea inferior a aproximadamente 0 °C, por ejemplo, inferior a aproximadamente -30 °C) rodeado por una envoltura compuesta de un material polimérico no elastómero (es decir, un polímero termoplástico o termoestable/reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a las temperaturas ambiente, por ejemplo, superior a aproximadamente 50 °C). Por ejemplo, el núcleo puede estar compuesto de un homopolímero o 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 vinil aromáticos, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos o similares), mientras que la envoltura puede estar compuesta de un polímero o copolímero de uno o más monómeros tales como (met)acrilatos (por ejemplo, metil metacrilato), monómeros vinil aromáticos (por ejemplo, estireno), vinil cianuros (por ejemplo, acrilonitrilo), ácidos y anhídridos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico), (met)acrilamidas y similares que tienen una temperatura de transición vítrea adecuadamente alta. También se pueden usar adecuadamente otros polímeros gomosos para el núcleo, incluyendo polibutacrilato o elastómero de polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano, particularmente polidimetilsiloxano reticulado). La partícula de caucho puede estar compuesta de más de dos capas (por ejemplo, un núcleo central de un material gomoso puede estar rodeado por un segundo núcleo de un material gomoso diferente o el núcleo gomoso puede estar rodeado por dos envolturas de composición diferente o la partícula de caucho puede tener la estructura núcleo blando, envoltura dura, envoltura blanda, envoltura dura). En una realización de la invención, las partículas de caucho usadas están compuestas de un núcleo y al menos dos envolturas concéntricas que tienen diferentes composiciones y/o propiedades químicas. Ya sea el núcleo o la envoltura o ambos, el núcleo y la envoltura pueden estar reticulados (por ejemplo, iónica o covalentemente). La envoltura se puede injertar sobre el núcleo. El polímero que comprende la envoltura puede llevar uno o más tipos diferentes de grupos funcionales (por ejemplo, grupos epoxi) que son capaces de interactuar con otros componentes de las composiciones de la presente invención.

Típicamente, el núcleo comprenderá de 50 a 95 por ciento en peso de las partículas de caucho mientras que la envoltura comprenderá de 5 a 50 por ciento en peso de las partículas de caucho.

40 Las partículas de caucho de núcleo-envoltura están a escala nanométrica. Es decir, las partículas de caucho tienen un diámetro medio inferior a 500 nm, tal como inferior a 200 nm, deseablemente en el intervalo de 25 a 100 nm.

Métodos para preparar partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-envoltura son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N.º 4.419.496, 4.778.851, 5.981.659, 6.111.015, 6.147.142 y 6.180.693.

Las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-envoltura se pueden preparar como una mezcla madre en la que las partículas de caucho se dispersan en una o más resinas epoxi tales como un éter diglicídico de bisfenol A. Por ejemplo, las partículas de caucho se preparan típicamente como dispersiones o emulsiones acuosas. Dichas dispersiones o emulsiones pueden combinarse con la resina epoxi deseada o con la mezcla de resina epoxi y el agua y otras sustancias volátiles eliminadas por destilación o similares. Un método para preparar tales mezclas madre se describe con más detalle en la Publicación Internacional de Patente N.º WO 2004/108825. 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 una solubilidad parcial en agua menor que el primer medio orgánico para separar el agua y proporcionar una dispersión de las partículas de caucho en el segundo medio orgánico. Esta dispersión se puede entonces mezclar con la resina o resinas epoxi deseadas y las sustancias volátiles eliminadas por destilación o similares para proporcionar la mezcla madre.

60 Dispersiones particularmente adecuadas de partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-envoltura en una matriz de resina epoxi están disponibles en Kaneka Corporation, tales como Kaneka MX-120 (mezcla madre de caucho de núcleo-envoltura nanométrico de 25 % en peso en una matriz a base de éter diglicídico de bisfenol A) y Kaneka MX-156.

65 Por ejemplo, el núcleo puede formarse predominantemente a partir de reservas de polibutadieno, poliácrilato, mezcla de polibutadieno/acrilonitrilo, polioles y/o polisiloxanos o cualquier otro monómero que proporcione una temperatura de transición vítrea baja.

Las envolturas exteriores se pueden formar predominantemente a partir de reservas de polimetilmetacrilato, poliestireno o cloruro de polivinilo o cualquier otro monómero que proporcione una temperatura de transición vítrea mayor.

5 El caucho de núcleo-envoltura fabricado de esta manera se puede dispersar en una matriz epoxi o una matriz fenólica.

Ejemplos de matrices epoxi incluyen los éteres diglicídicos de bisfenol A, F o S, o bifenol, epoxis novolaca, aminas basadas en nitrógeno epoxidadas y epoxis cicloalifáticos. Ejemplos de resinas fenólicas incluyen fenoxis basados en bisfenol-A.

10 El caucho de núcleo-envoltura se puede dispersar en la matriz epoxi o fenólica en una cantidad en el intervalo de 5 a 50 % en peso, siendo deseable de 15 a 25 % en peso por consideraciones de viscosidad.

15 A intervalos superiores de este contenido de caucho de núcleo-envoltura se pueden observar incrementos de viscosidad en la dispersión en periodos de tiempo relativamente cortos y aglomeración, sedimentación y gelificación también se pueden observar en las dispersiones.

20 En las formulaciones inventivas, el uso de estos cauchos de núcleo-envoltura permite que se produzca endurecimiento en la formulación a medida que cura, independientemente de las temperaturas usadas para curar la formulación. Es decir, a causa de la separación de las dos fases inherente a la formulación debido al caucho de núcleo-envoltura -como se contrasta por ejemplo con un caucho líquido que es miscible o parcialmente miscible en la formulación y puede solidificarse a temperaturas diferentes a las usadas para curar la formulación- existe una alteración mínima de las propiedades de la matriz, ya que la separación de las dos fases en la formulación se observa a menudo que es sustancialmente uniforme por naturaleza.

25 Además, se puede lograr un endurecimiento predecible -en términos de neutralidad de temperatura hacia el curado- debido a la dispersión uniforme sustancial.

30 Se cree que muchas de las estructuras de caucho de núcleo-envoltura disponibles en Kaneka tienen un núcleo fabricado a partir de un copolímero de (met)acrilato-butadieno-estireno, en el que el butadieno es el componente principal en las partículas separadas en fase, dispersadas en resinas epoxi. Otras mezclas madre de partículas de caucho de núcleo-envoltura dispersadas en resinas epoxi, disponibles en el mercado, incluyen GENIOPERL M23A (una dispersión de partículas de núcleo-envoltura del 30 por ciento en peso en una resina epoxi aromática a base de éter diglicídico del bisfenol A; las partículas de núcleo-envoltura tienen un diámetro medio de aproximadamente 100 nm y contienen un núcleo de elastómero de silicona reticulado sobre el cual se ha injertado un copolímero de acrilato epoxi-funcional); el núcleo de elastómero de silicona representa aproximadamente el 65 por ciento en peso de la partícula de núcleo-envoltura), disponible en Wacker Chemie GmbH, Alemania.

40 El caucho de núcleo-envoltura debe estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 por ciento en peso, tal como aproximadamente de 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso, deseablemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

45 Las composiciones inventivas también pueden incluir correactantes, curativos y/o catalizadores para el componente de benzoxazinas. Ejemplos incluyen ácidos de Lewis, tales como fenoles y derivados de los mismos, ácidos fuertes, tales como ácidos alquilénicos y catalizadores catiónicos.

50 Las composiciones inventivas también pueden incluir cargas inorgánicas, tales como sílices. Por ejemplo, la composición inventiva también puede incluir un componente adicional de nanopartículas de sílice. Las nanopartículas de sílice pueden predispersarse en resinas epoxi y pueden seleccionarse de las disponibles en el mercado bajo la marca de NANOPOX, tales como NANOPOX XP 0314, XP 0516, XP 0525, en Hanse Chemie, Alemania. Estos productos de la marca NANOPOX son dispersiones de nanopartículas de sílice en resinas epoxi, a un nivel de hasta aproximadamente el 50 % en peso. Se cree que estos productos de marca NANOPOX tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 80 nm. Se indica por el fabricante que NANOPOX XP 0314 contiene un 40 por ciento en peso de partículas de sílice que tienen un tamaño de partícula de menos de 50 nm de diámetro en una resina epoxi cicloalifática. La invención se refiere también a preimpregnados formados a partir de una capa de fibras en la que se ha infundido la composición inventiva curable por calor.

60 A este respecto, la invención se refiere también a procesos para producir un preimpregnado. Uno de tales procesos incluye las etapas de (a) proporcionar una capa de fibras; (b) proporcionar la composición inventiva curable por calor; y (c) unir la composición curable por calor y la capa de fibras para formar un conjunto de preimpregnado y exponer el conjunto de preimpregnado resultante a condiciones de temperatura y presión elevadas suficientes para infundir la capa de fibras con la composición curable por calor para formar un preimpregnado.

65 Otro de tales procesos para producir un preimpregnado incluye las etapas de (a) proporcionar una capa de fibras; (b)

proporcionar la composición inventiva curable por calor en forma líquida; (c) pasar la capa de fibras a través de la composición curable por calor líquida para infundir la capa de fibras con la composición curable por calor; y (d) retirar el exceso de composición curable por calor del conjunto de preimpregnado.

5 La capa de fibras se puede construir a partir de fibras unidireccionales, fibras tejidas, fibras cortadas, fibras no tejidas o fibras largas discontinuas.

10 La fibra elegida puede seleccionarse de carbono, vidrio, aramida, boro, polialquileño, cuarzo, polibencimidazol, polieteretercetona, sulfuro de polifenileno, poli p-fenilenobenzobisoxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

15 El carbono se selecciona de poliacrilonitrilo, brea y acrílico y el vidrio se selecciona de vidrio S, vidrio S2, vidrio E, vidrio R, vidrio A, vidrio RA, vidrio C, vidrio D, vidrio ECR, filamento de vidrio, vidrio cortado, vidrio T y vidrio de óxido de zirconio.

La invención contempla además un preimpregnado de estopa formado a partir de un haz de tales fibras infundido con la composición inventiva curable por calor.

20 A este respecto, la invención se refiere también a procesos para producir un preimpregnado de estopa. En un proceso de este tipo, las etapas incluyen (a) proporcionar un haz de fibras; (b) proporcionar la composición curable por calor y (c) unir la composición curable por calor y el haz de fibras para formar un conjunto de preimpregnado de estopa y exponer el conjunto de preimpregnado de estopa resultante a condiciones de temperatura y presión elevadas suficientes para impregnar el haz de fibras con la composición curable por calor para formar un preimpregnado de estopa.

25 En otro proceso de este tipo, las etapas incluyen (a) proporcionar un haz de fibras; (b) proporcionar la composición inventiva curable por calor en forma líquida; (c) pasar el haz de fibras a través de la composición curable por calor líquida para impregnar el haz de fibras con la composición curable por calor; y (d) retirar el exceso de composición curable por calor del conjunto de preimpregnado de estopa, formando de este modo el preimpregnado de estopa.

30 La invención también contempla el uso como una resina de matriz para procesos avanzados, tales como moldeo por transferencia de resina ("MTR"), a partir del moldeo por transferencia de resina asistida por vacío ("MTRaV"), e infusión de película de resina ("IPR"). MTR es un proceso por el cual una resina -convencional y predominantemente, sistemas de resina basados en epoxi y sistemas basados en maleimida- es bombeada a bajas viscosidades y bajo presión dentro de un conjunto de matrices de molde cerrado que contiene una preforma de tejido seco. La resina infunde en la preforma para fabricar un artículo compuesto reforzado con fibra. El proceso de MTR se puede utilizar para producir a bajo coste partes de material compuesto de forma compleja. Estas partes requieren típicamente refuerzo de fibra continuo junto con superficies controladas por línea interna de molde y línea exterior de molde.

40 Los artículos compuestos reforzados con fibra pueden fabricarse usando MTRaV. No obstante, a diferencia de MTR, MTRaV emplea un molde abierto y coloca el sistema bajo un vacío para ayudar al proceso de infusión de la resina.

45 IPR, como MTR, infunde una resina en una preforma colocada en un molde. En el presente documento, sin embargo, la resina está en forma de una película que se coloca en el molde junto con la preforma. La Patente de Estados Unidos N.º 5.902.535 habla de moldes y procesos de IPR.

La resina de matriz usada en los procesos avanzados de MTR y MTRaV debe tener deseablemente una viscosidad de inyección baja para permitir una completa humectación e infusión de la preforma.

50 La composición inventiva también puede incluir, si se desea, un endurecedor, ejemplos de los cuales incluyen óxido de poli(propileno); sulfuro de polietileno terminado con hidroxilo, tal como PES 5003P, disponible en el mercado en Sumitomo Chemical Company, Japón; polímeros de núcleo-envoltura, tales como PD 1700, disponible en el mercado en Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut; y BLENDEX 338, SILTEM STM 1500 y ULTEM 2000, que están disponibles en el mercado en General Electric Company. ULTEM 2000 (CAS Reg. N.º. 61128-46-9) es una polieterimida que tiene un peso molecular ("Pm") de aproximadamente 30.000 ± 10.000 .

55 La composición inventiva puede estar en forma de un adhesivo, en cuyo caso se debe incluir uno o más de un promotor de adhesión, un retardante de llama, una carga (tal como la carga inorgánica mencionada anteriormente o una diferente), un aditivo termoplástico, un diluyente reactivo o no reactivo y un tixótropo. Además, el adhesivo inventivo se puede colocar en forma de película, en cuyo caso debe incluirse un soporte construido a partir de nylon, vidrio, carbono, poliéster, polialquileño, cuarzo, polibencimidazol, polieteretercetona, sulfuro de polifenileno, poli p-fenilenobenzobisoxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

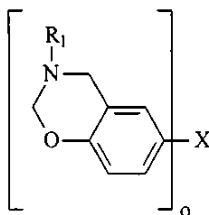
60 Las composiciones de la presente invención pueden normalmente curarse calentando a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 120 a aproximadamente 180 °C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 30 minutos a 4 horas. De este modo, las composiciones inventivas se pueden usar a temperaturas relativamente moderadas para conseguir una muy buena productividad.

65

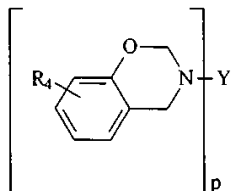
Las composiciones inventivas (y los preimpregnados y preimpregnados de estopa preparados a partir de ellas) son particularmente útiles en la fabricación y montaje de piezas compuestas para usos finales aeroespaciales e industriales, unión de piezas compuestas y metálicas, núcleo y núcleo-relleno para estructuras en sándwich y revestimiento de compuesto.

La invención también proporciona un proceso para producir una composición curable por calor. Las etapas de este proceso incluyen:

(a) proporcionar una benzoxazina que comprende



en el que o es 1-4, X es 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) sulfona (cuando O es 2) y R₁ es alquilo, o



en el que p es 2, Y se selecciona de bifenilo (cuando p es 2), difenilmetano (cuando p es 2), difenilisopropano (cuando p es 2), difenilsulfuro (cuando p es 2), difenilsulfóxido (cuando p es 2), difenilsulfona (cuando p es 2) y difenilcetona (cuando p es 2) y R₄ se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alquileo;

(b) proporcionar un caucho de núcleo-envoltura; y

(c) mezclar la benzoxazina y el caucho de núcleo-envoltura en condiciones apropiadas para producir la composición curable por calor.

Esta invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos representativos.

Ejemplos

En el presente documento se prepararon una serie de muestras a partir de benzoxazina y epoxi, caucho de núcleo-envoltura, sílice en nanopartículas y/o para-aminofenol epoxidado, como se muestra a continuación en las tablas 1a y 1b. Las muestras n.º 1, 4 y 7 se presentan como controles sin un caucho de núcleo-envoltura frente a las muestras n.º 2-3, 5-6 y 8, respectivamente.

Tabla 1a

Componentes		Muestra n.º/am. (partes)			
		1	2	3	4
Benzoxazina ¹ V		75	64,5	64,25	75
Caucho de núcleo-envoltura		--	10	5	--
Epoxi	CY-179	25	25,5	25,95	7
	EPON 825	--	--	--	--
Nanopartícula de sílice	XP 0314	--	--	4,8	--
MY-0510 *		--	--	--	18

Tabla 1b

Componentes		Muestra n.º/am. (partes)			
		5	6	7	8
Benzoxazina ¹	V	64,5	64,25	75	64,5
Caucho de núcleo-envoltura		10	5	--	10
Epoxi	CY-179	7,5	10,95	7	7,5
	EPON 825	--	--	18	18
Nanopartícula de sílice	XP 0314	--	4,8	--	--
MY-0510*		18	15	--	--

¹ La benzoxazina también incluye benzoxazina monofuncional.
* Para aminofenol epoxidado, disponible en el mercado en Huntsman Specialty Chemical.

Cada una de las muestras se preparó como sigue:

5 La benzoxazina se calentó a una temperatura de 71 °C (160 °F) para hacerla fluida, sin iniciar el curado. Los componentes restantes se añadieron a un recipiente de mezcla rápida y se calentaron mezclando a una temperatura de 71 °C (160 °F) durante un periodo de tiempo de 15 minutos a una velocidad de mezcla de 2400 rpm hasta que se observó que se formaba una composición sustancialmente homogénea. La composición así formada se vertió directamente en un molde antes de curar.

15 De este modo, las muestras indicadas en las Tablas 1a y 1b se expusieron a una presión de 621 kPa (90 psi) dentro del autoclave y la temperatura en su interior se incrementó a una velocidad de rampa de 3 °C/min (5 °F/min) a una temperatura de 180 °C (356 °F), durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 horas. Las muestras curadas se enfriaron entonces a una temperatura de aproximadamente 32,2 °C (90 °F) en el molde a una velocidad de rampa de 3 °C (5 °F/min) durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 hora antes de su uso o evaluación.

20 Las muestras curadas se evaluaron usando los siguientes ensayos de propiedades:

25 El análisis térmico mecánico dinámico ("ATMD") se realizó en muestras curadas utilizando un dispositivo de doble voladizo. Las muestras curadas se equilibraron isotérmicamente a una temperatura de 40 °C en un horno y la temperatura se incrementó a una velocidad de rampa de 5 °C/min a una temperatura de 250 °C. Los valores de Tg se obtuvieron a partir de esta evaluación de ATMD del módulo de almacenamiento en cizalla G' de inicio.

Las muestras curadas también se sometieron a agua hirviendo durante 3 días y se registró el aumento de peso. Los valores de Tg se obtuvieron a partir de estas muestras usando una evaluación de ATMD.

30 La densidad de las muestras no curadas y curadas se midió de acuerdo con la norma ASTM D 792 y se calculó entonces la contracción por curado.

35 La resistencia a la flexión y el módulo se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D 790 usando muestras curadas con las siguientes dimensiones de la muestra de ensayo: 0,32 x 1,27 x 10,16 cm (0,125 x 0,5 x 4 pulgadas), longitud de 5,08 cm (2 pulgadas), velocidad de ensayo: 0,127 cm/min (0,05 pulgadas/minuto).

El GIC se determinó de acuerdo con la norma ASTM D5045-96 usando muestras de ensayo de flexión de muesca de un solo borde ("SENB") de las muestras curadas.

Los resultados de estas evaluaciones en las muestras n.º 1-8 se exponen a continuación en las Tablas 2a y 2b.

5

Tabla 2a

Propiedades	Muestra n.º			
	1	2	3	4
ΔH , J/g	--	-367	-359	-395
Densidad de curado	--	1,19	1,22	-
Tg, °C	203	195	196	184
Tg cal/húm, °C	168	167	168	163
Captación de humedad	2,3	2,2	2,4	2
G IC, J/m ² (pulgada-libra/pulgada ²)	102 (0,58)	249 (1,42)	219 (1,25)	77 (0,44)
Resistencia a la flexión, MPa (Ksi)	68,3 (9,9)	152 (22,1)	174 (25,2)	118 (17,1)
Módulo de flexión, Mpsi	4054 (0,588)	3785 (0,549)	4192 (0,608)	4495 (0,652)

Tabla 2b

Propiedades	Muestra n.º			
	5	6	7	8
ΔH , J/g	-404	-406	-438	-377
Densidad de curado	1,20	1,25	--	--
Tg, °C	170	177	187	185
Tg cal/húm, °C	152	160	159	164
Captación de humedad	1,9	2,1	1,7	1,9
GIC, J/m ² (pulgada-libra/pulgada ²)	347 (1,98)	244 (1,39)	107 (0,61)	265 (1,51)
Resistencia a la flexión, MPa (Ksi)	142 (20,6)	153 (22,2)	74 (12,3)	139 (20,1)
Módulo de flexión, MPa (Mpsi)	3503 (0,508)	4351 (0,631)	4082 (0,592)	3468 (0,503)

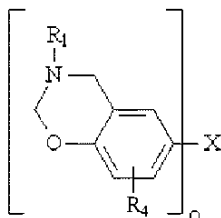
10 Al comparar estos resultados de las muestras 1-8, está claro que la Tg no cambió apreciablemente por la adición de caucho de núcleo-envoltura a la composición de benzoxazina. Además, la resistencia a la fractura en términos de GIC aumentó más del doble y en algunos casos casi el triple por la inclusión de caucho de núcleo-envoltura. Y se muestra que la resistencia a la flexión aumenta de aproximadamente 20 % a aproximadamente 120 % mediante la adición de un caucho de núcleo-envoltura.

15 En combinación con el caucho de núcleo-envoltura, las nanopartículas de sílice, por ejemplo, NANOPOX XP 0314 han demostrado que el módulo perdido por adición de caucho de núcleo-envoltura solo puede recuperarse mediante la adición de las nanopartículas de sílice.

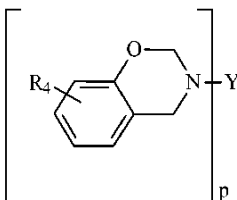
REIVINDICACIONES

1. Una composición curable por calor que comprende:

5 (a) un componente de benzoxazina que comprende uno o más de



10 en el que o es 1-4, X se selecciona del grupo que consiste en un enlace directo (cuando o es 2), alquilo (cuando o es 1), alquilenilo (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 alquilenilo, o



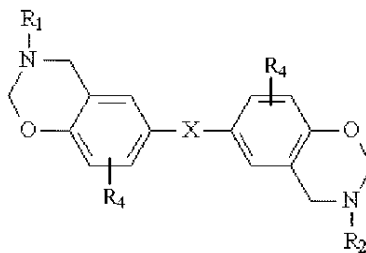
15 en el que p es 2, Y se selecciona del grupo que consiste en bifenilo (cuando p es 2), difenilmetano (cuando p es 2), difenilisopropano (cuando p es 2), difenilsulfuro (cuando p es 2), difenilsulfóxido (cuando p es 2), difenilsulfona (cuando p es 2) y difenilcetona (cuando p es 2) y R4 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo y alquilenilo; y

20 (b) partículas de caucho de núcleo-envoltura que tienen un diámetro medio inferior a 500 nm y cuyo núcleo está compuesto de un material polimérico que tiene propiedades elastómeras o gomosas, estando dicho núcleo rodeado por una envoltura compuesta de un material polimérico no elastómero.

2. La composición curable por calor de la reivindicación 1, en la que las partículas de caucho de núcleo-envoltura tienen un núcleo que es predominantemente una mezcla de polibutadieno/estireno.

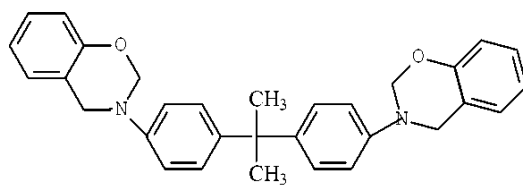
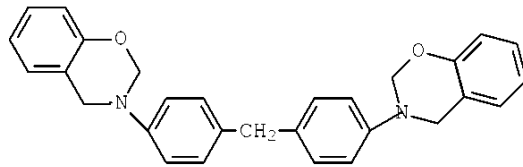
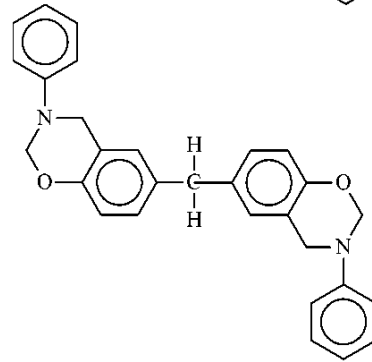
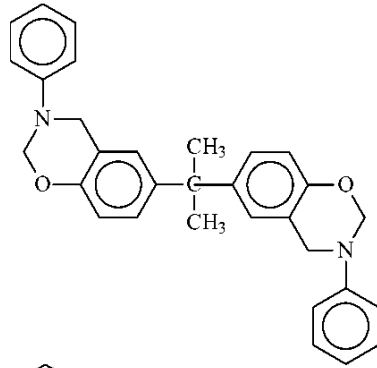
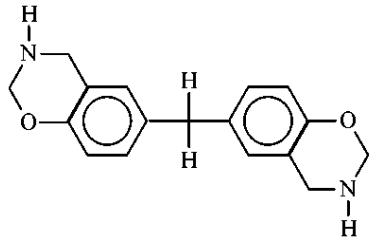
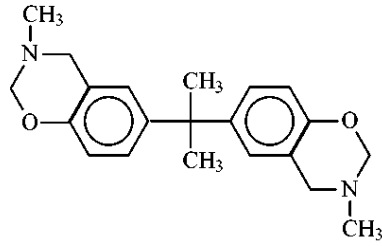
25 3. La composición curable por calor de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que las partículas de caucho de núcleo-envoltura tienen un diámetro medio de 25 a 100 nm.

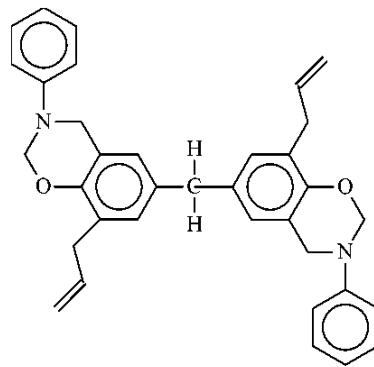
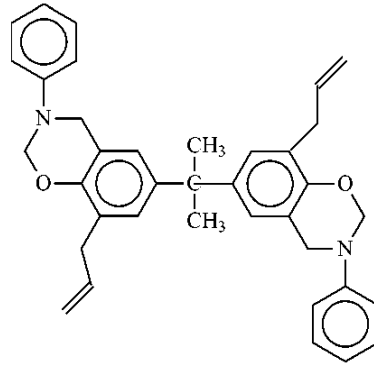
4. La composición curable por calor de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la benzoxazina comprende



30 en la que 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 R4 son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo alquilenilo y arilo.

5. La composición curable por calor de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la benzoxazina comprende uno o más de





5 6. La composición curable por calor de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un componente de carga inorgánica, en el que el componente de carga inorgánica comprende una nanopartícula de sílice.

7. Un proceso para producir un preimpregnado, cuyas etapas comprenden:

- 10 (a) proporcionar una capa de fibras;
 (b) proporcionar la composición curable por calor de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y
 (c) unir la composición curable por calor y la capa de fibras para formar un conjunto de preimpregnado y exponer el conjunto de preimpregnado resultante a condiciones de temperatura y presión elevadas suficientes para infundir la capa de fibras con la composición curable por calor para formar un preimpregnado.

- 15 8. Un proceso para producir un preimpregnado, cuyas etapas comprenden:
 (a) proporcionar una capa de fibras;
 20 (b) proporcionar la composición curable por calor de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en forma líquida;
 (c) pasar la capa de fibras a través de la composición curable por calor líquida para infundir la capa de fibras con la composición curable por calor; y
 (d) eliminar el exceso de composición curable por calor del conjunto de preimpregnado.

- 25 9. Un proceso para producir un preimpregnado de estopa, cuyas etapas comprenden:
 (a) proporcionar un haz de fibras;
 (b) proporcionar la composición curable por calor de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y
 30 (c) unir la composición curable por calor y el haz de fibras para formar un conjunto de preimpregnado de estopa y exponer el conjunto de preimpregnado de estopa resultante a condiciones de temperatura y presión elevadas suficientes para impregnar el haz de fibras con la composición curable por calor para formar un preimpregnado de estopa.

10. Un proceso para producir un preimpregnado de estopa, cuyas etapas comprenden:
 35 (a) proporcionar un haz de fibras;
 (b) proporcionar la composición curable por calor de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en forma líquida;
 (c) pasar el haz de fibras a través de la composición curable por calor líquida para impregnar el haz de fibras con la composición curable por calor; y

(d) eliminar el exceso de composición curable por calor del conjunto de preimpregnado de estopa, formando de este modo un preimpregnado de estopa.

- 5 11. Una composición adhesiva que comprende la composición curable por calor de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
12. La composición adhesiva de la reivindicación 11, que comprende además uno o más de un promotor de adhesión, un retardante de llama, una carga, un aditivo termoplástico, un diluyente reactivo o no reactivo y un tixótropo.
- 10 13. El producto de reacción curado de la composición adhesiva de la reivindicación 11 o la reivindicación 12.