

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 874**

51 Int. Cl.:

**C08L 61/34** (2006.01)

**C08G 14/073** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2009 PCT/JP2009/069909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.08.2010 WO10092723**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2009 E 09840042 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2397521**

54 Título: **Composición de resina de benzoxazina**

30 Prioridad:

**12.02.2009 JP 2009030017**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.07.2017**

73 Titular/es:

**JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION  
(50.0%)  
1-2, Otemachi 1-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8162, JP y  
FUJI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**IHARA HIROYASU;  
YAMAGUCHI EIKATSU y  
SEKINE NAOYUKI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 622 874 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

Composición de resina de benzoxazina

La presente invención se refiere a composiciones de resina de benzoxazina que tienen una excelente capacidad de curado, materiales compuestos reforzados con fibras que utilizan la composición de resina y son adecuados para uso en aviación-, barco-, automóvil-, deporte-, y otras aplicaciones generales relacionadas con la industria, y a preimpregnados útiles para obtener los materiales compuestos.

Los materiales compuestos reforzados con fibras compuestos de varias fibras y una matriz de resina son ampliamente usados en aviones, barcos, automóviles, artículos deportivos, y otras aplicaciones industriales generales para sus notables características mecánicas. La gama de aplicación de los materiales compuestos reforzados con fibras se ha estado expandiendo recientemente cada vez más, a medida que se acumula su rendimiento en usos reales.

Para alcanzar un peso más ligero en comparación con los materiales compuestos usados actualmente, se requieren propiedades mecánicas más elevadas, y se demanda una mejora adicional en las propiedades, tales como la resistencia al fuego, al calor, a la humedad, o aligeramiento.

Particularmente, para materiales interiores para vehículos ferroviarios o aviones, así como para aplicaciones industriales generales, se requieren materiales resistentes al fuego o no inflamables a fin de evitar el riesgo de generación de gases tóxicos, tales como monóxido de carbono, cuando se desencadena un incendio.

Como composiciones o preimpregnados usados para los materiales compuestos anteriormente mencionados, se proponen aquellos que emplean compuestos que tienen un anillo de benzoxazina, por ejemplo, en las Publicaciones de Patente 1 a 8. Los compuestos que tienen un anillo de benzoxazina son sintentizados de fenoles y aminas, y se espera que sean resistentes al fuego ya que cuando se curan su estructura es similar a las resinas fenólicas, que son altamente resistentes al fuego.

Independientemente de lo anterior, las composiciones para la preimpregnación preparadas a partir de compuestos convencionales que tienen un anillo de benzoxazina tenían desventajas en resistencia inferior al calor y a la humedad.

Publicación de Patente 1: JP-2001-310957-A

Publicación de Patente 2: JP-2003-20410-A

Publicación de Patente 3: JP-2006-233188-A

Publicación de Patente 4: JP-2007-16121-A

Publicación de Patente 5: JP-2008-214547-A

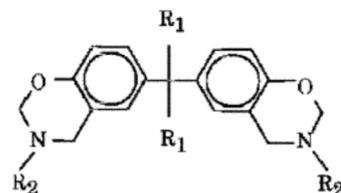
Publicación de Patente 6: JP-2008-214561-A

Publicación de Patente 7: JP-2008-56795-A

Publicación de Patente 8: JP-2008-94961-A

El documento WO 2005/118604 (A1) describe compuestos que contienen fósforo que se pueden obtener haciendo reaccionar: (A) por lo menos un compuesto de organofósforo que tiene un grupo seleccionado del grupo H-P=O; el grupo P-H y el grupo P-OH; y (B) por lo menos un compuesto que tiene la siguiente Fórmula:  $[R'(Y)m]m(X-O-R'')n$  en donde R' es un grupo orgánico; Y es un grupo funcional seleccionado de hidroxilo, ácido carboxílico, carboxilato, anhídrido de ácido, y amina; -SH, -SO<sub>3</sub>H, -CONH<sub>2</sub>, -NHCOOR, en los grupos fosfito y fosfinato X es un grupo hidrocarbilo; R'' es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, R es un grupo alquilo o arilo de 1 a 12 átomos de carbono; m', m y n son, independientemente, números iguales o mayores que 1.

El documento JP-2002-212269 (A) proporciona una composición de resina epoxi que comprende, como componentes esenciales, (A) una resina epoxi, (B) una resina fenólica, (C) una benzoxazina representada por la fórmula

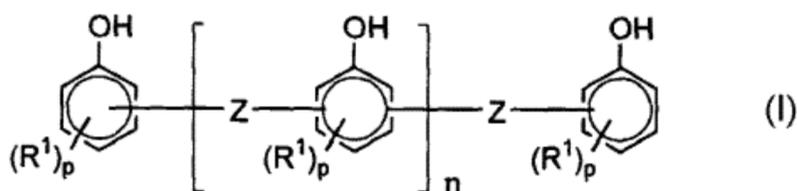


(en donde  $R_1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-4}$ ; y  $R_2$  es un grupo alquilo  $C_{1-4}$  o un grupo fenilo), (D) un acelerador de curado basado en amina, y (E) una carga inorgánica en una proporción de compuestos de la anterior resina fenólica (B) a la anterior benzoxiazina (C) de 20:80 a 95:5.

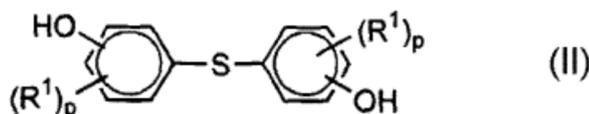
5 El documento WO 2007/064801 (A1) se refiere a composiciones curables de benzoxazinas, a una combinación de aductos, uno de los cuales se prepara a partir de compuestos que contienen hidroxilo, compuestos que contienen isocianato y compuestos fenólicos, y el segundo de los cuales se prepara a partir del primer aducto y de compuestos que contienen epoxi y compuestos fenólicos, resinas epoxi y opcionalmente endurecedores.

10 La patente europea EP 1602689 (A1) describe una composición de resina epoxi que comprende (A) 1% a 10% en peso de un compuesto de poliepoxi, (B) 1% a 10% en peso de un agente de curado seleccionado de un compuesto de cianato y un compuesto de benzoxiazina, (C) 0,1% a 5% en peso de un compuesto fenol polihídrico, y (D) 80% a 97,9% en peso de una carga esférica que tiene un módulo elástico de 300 GPa o mayor y tiene un vacío de 3% o menor.

15 El documento WO 02/057361 (A2) describe un agente de curado para resinas epoxi que comprende (a) 30 a 99 partes en peso de (i) una resina de fenol modificada, que se obtiene por policondensación de un aceite pesado o de una breya, un fenol y un compuesto de aldehído en la presencia de un catalizador ácido, y/o de (ii) una resina de fenol que tiene un grupo hidrocarburo con una pequeña polaridad entre los núcleos de fenol representado por la siguiente fórmula general (I):

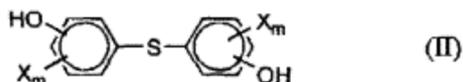
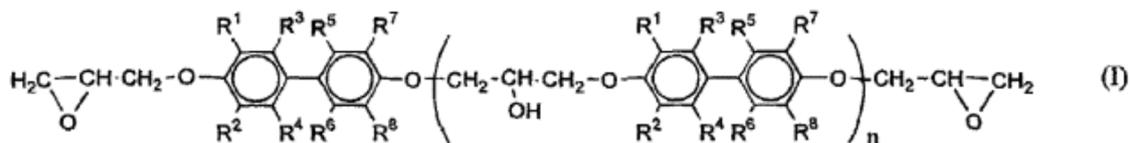


20 en donde los  $R^1$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquilarilo o un grupo alcoxi sustituido o no sustituido; los Z pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono al cual puede enlazarse un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de fósforo o un átomo de azufre, por lo menos un Z en una molécula es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 5 a 20 átomos de carbono al que puede enlazarse un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de fósforo o un átomo de azufre; n es un número de 0 a 8 como un valor promedio; y las p pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada una representa un número entero de 0 a 3, (b) 1 a 70 partes en peso de un compuesto de tiodifenol representado por la siguiente fórmula general (II):

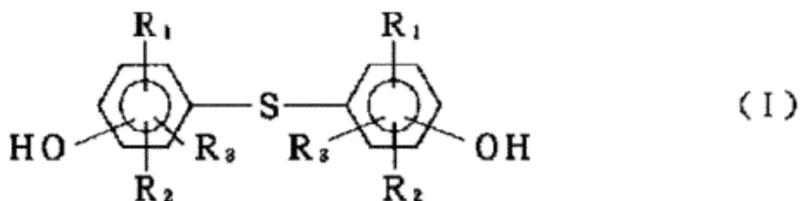


30 en donde los  $R^1$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquilarilo o grupo alcoxi sustituido o no sustituido, y las p pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada una representa un número entero de 0 a 3, y (c) 0 a 100 partes en peso de un compuesto fenol polihídrico que tiene una estructura distinta de la de los componentes (a) y (b), y una composición de resina epoxi que los comprende, para ser usados en particular para la encapsulación de semiconductores.

35 El documento WO 02/057333 (A2) proporciona una composición de resina epoxi para la encapsulación de semiconductores, que tiene una viscosidad baja en estado fundido, es excelente en estabilidad de almacenamiento y moldeabilidad, y da un producto curado que tiene excelente resistencia al agrietamiento por soldadura. Dicha composición de resina epoxi comprende, como componentes esenciales: (a) como una resina epoxi, una resina epoxi del tipo bifenol representada por la fórmula general (I) (en donde  $R^1$ - $R^8$  representan hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo fenilo, un grupo aralquilo, o un grupo alcoxi, y n es 0-5); (b) como un endurecedor del tipo fenol, un compuesto de tiodifenol representado por la fórmula general (II) y un compuesto fenol polihídrico que tiene una estructura distinta del compuesto de tiodifenol (donde X representa un grupo alquilo, un grupo fenilo, un grupo aralquilo, o un grupo alcoxi, y m es 0-3); (c) una carga inorgánica; y (d) un acelerador de curado.



El documento JP-H06-145306 (A) proporciona una composición que contiene un agente de que contiene de 5-50% en peso de tiodifenol de la fórmula



5 en donde cada R1, R2 y R3 es hidrógeno, halógeno, 1-12 C alquilo, arilo, aralquilo, cicloalquilo, alcoxilo o hidroxilo.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de resina de benzoxazina que tiene una resistencia superior al calor y a la humedad y que proporciona una excelente manejabilidad.

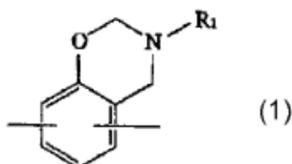
cuando esté hecha por preimpregnación, y un material de preimpregnación y un material compuesto reforzado con fibras preparado a partir de la composición.

10 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un material compuesto reforzado con fibras y de preimpregnación en el que impide que la resistencia mecánica, tal como la resistencia a la compresión, se reduzca, incluso en ambientes de alta temperatura o alta humedad.

### Compendio de la invención

Según la presente invención, se proporciona una composición de resina de benzoxazina que comprende:

15 (A) un compuesto que tiene en su molécula un anillo de benzoxazina representado por la fórmula (1):



20 en donde R1 representa un grupo alquilo de cadena que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, un grupo fenilo, o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo de cadena que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o halógeno; y un átomo de hidrógeno se enlaza a al menos uno de los átomos de carbono del anillo aromático en la posición para u orto del átomo de carbono al que se enlaza el átomo de oxígeno (a partir de aquí denominado algunas veces como componente (A) o resina de benzoxazina);

(B) una resina epoxi (a partir de aquí denominada algunas veces como componente (B));

(C) sulfuro de bisfenol (a partir de aquí denominado algunas veces como componente (C)); y

25 (D) un mejorador del endurecimiento (a partir de aquí denominado algunas veces como componente (D)) (a partir de aquí la composición completa se denomina algunas veces como la presente composición), en donde un contenido de dicha resina epoxi (B) es de 10 a 60 partes por masa basado en 100 partes por masa del compuesto (A), en donde un contenido de dicho sulfuro de bisfenol (C) es de 5 a 30 partes por masa basado en 100 partes por masa del compuesto (A) y la resina epoxi (B) en conjunto, en donde un contenido de dicho mejorador de la tenacidad (D)

es de 1 a 60 partes por masa basado en 100 partes por masa del compuesto (A).

Según la presente invención, también se proporciona un preimpregnado que comprende un sustrato de fibra de refuerzo impregnado con la presente composición.

5 Según la presente invención, se proporciona adicionalmente un material compuesto reforzado con fibras que consiste en un producto curado de la presente composición y un sustrato de fibra de refuerzo.

La composición de resina de benzoxazina de la presente invención, que contiene los componentes (A) a (D) mencionados anteriormente, es excelente en resistencia al calor y a la humedad, y en manejabilidad cuando está hecha por preimpregnación.

10 El preimpregnado y el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, en el que se emplea la presente composición, son excelentes en resistencia al calor y humedad, y particularmente, se suprime el deterioro de la resistencia mecánica, tal como la resistencia a la compresión, incluso en el ambiente de alta temperatura, alta humedad.

15 El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, en el que se emplea un producto curado de la presente composición y es excelente en resistencia al calor y a la humedad, puede ser adecuadamente usado en avión-, barco-,

automóvil-, deporte-, y otras aplicaciones generales relacionadas con la industria.

### Descripción Detallada

La presente invención será explicada en detalle.

20 En la presente composición, el componente (A) es una resina de benzoxazina representada por la fórmula (1) anterior.

En la fórmula (1), R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo de cadena que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, un grupo fenilo, o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo de cadena que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o halógeno.

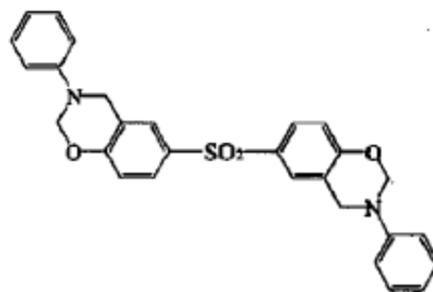
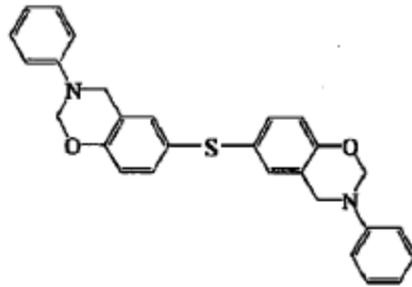
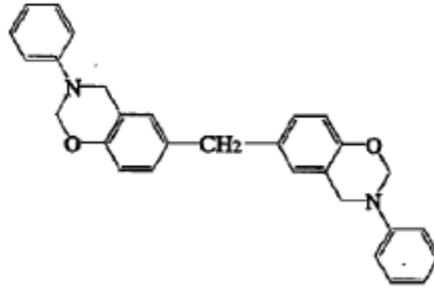
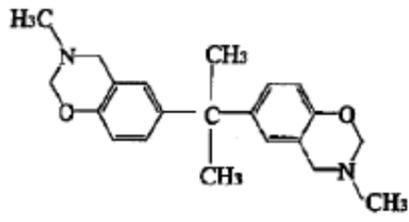
25 Ejemplos del grupo alquilo de cadena que tiene de 1 a 12 átomos de carbono pueden incluir grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, y t-butilo.

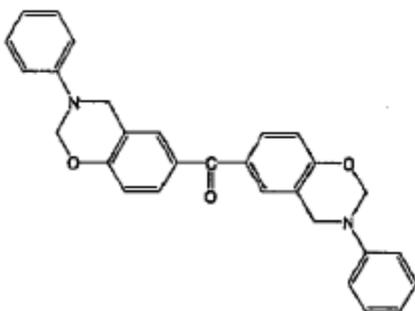
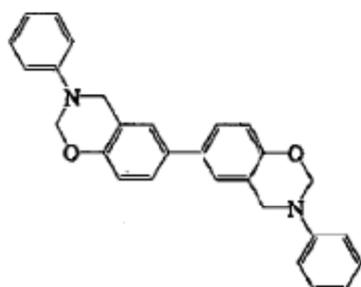
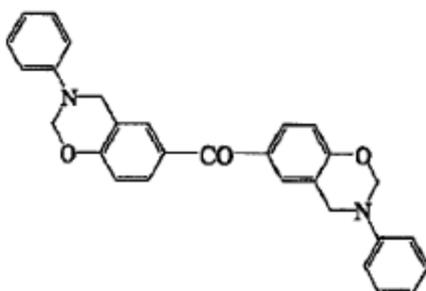
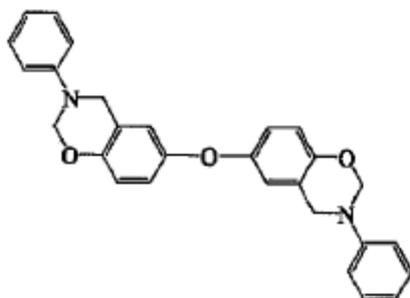
Ejemplos del grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono pueden incluir grupos ciclopentilo y ciclohexilo.

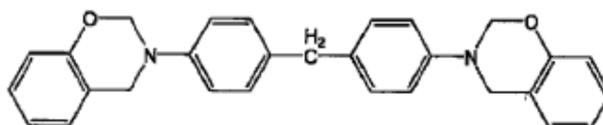
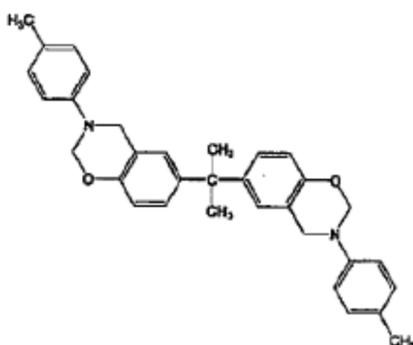
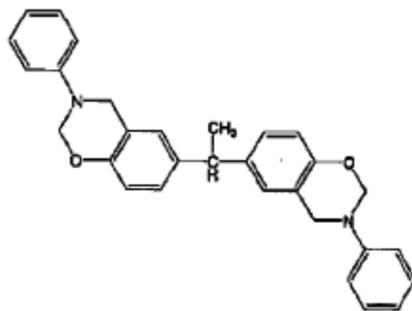
30 Ejemplos del grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo de cadena que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o halógeno pueden incluir grupos fenilo, o-metilfenilo, m-metilfenilo, p-metilfenilo, o-etilfenilo, m-etilfenilo, p-etilfenilo, o-t-butilfenilo, m-t-butilfenilo, p-t-butilfenilo, o-clorofenilo, y o-bromofenilo.

Entre los ejemplos mencionados anteriormente, R<sub>1</sub> puede ser preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo, fenilo, o o-metilfenilo para proporcionar buena manejabilidad.

35 Ejemplos de la resina de benzoxazina del componente (A) pueden incluir preferiblemente monómeros representados por la siguiente fórmula, oligómeros obtenidos por polimerización de algunas moléculas de dichos monómeros, y reactivos de al menos uno de dichos monómeros y un compuesto que tiene un anillo de benzoxazina y una estructura diferente de dichos monómeros.







El componente (A) proporciona una excelente resistencia al fuego debido a la polimerización del anillo de benzoxazina por apertura de anillo para formar un esqueleto similar al de una resina de fenol. Su estructura densa también proporciona excelentes propiedades mecánicas, tales como baja absorción de agua y alta elasticidad.

- 5 El componente (B), una resina epoxi, de la presente composición controla la viscosidad de la composición y aumenta la capacidad de curado de la composición.

Ejemplos del componente (B) pueden incluir preferiblemente resinas epoxi derivadas de compuestos precursores tales como aminas, fenoles, ácido carboxílico, o carbono insaturado intramolecular.

- 10 Ejemplos de las resinas epoxídicas derivadas de aminas precursoras pueden incluir tetraglicidil diamino difenilmetano, xilenodiamina glicidilada, triglicidil aminofenol, o glicidil anilina; sus isómeros de posición; y productos de sustitución con grupo alquilo- o halógeno- de los mismos.

De aquí en adelante, cuando se hace referencia a productos comerciales como ejemplos, la viscoelasticidad compleja  $\eta^*$  a 25°C medida con el viscoelastómetro dinámico, que será discutido más adelante, se menciona como una viscosidad para los que están en una forma líquida.

- 15 Ejemplos de productos comerciales de tetraglicidil diamino difenilmetano pueden incluir SUMIEPOXY (marca registrada) ELM434 (fabricado por SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), ARALDITE (marca registrada) MY720, ARALDITE (marca registrada) MY721, ARALDITE (marca registrada) MY9512, ARALDITE (marca registrada) MY9612, ARALDITE (marca registrada) MY 9634, ARALDITE (marca registrada) MY 9663 (todos fabricados por HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS), y jER (marca registrada) 604 (fabricado por JAPAN EPOXY RESIN).
- 20 Ejemplos de productos comerciales de xileno diamina glicidilada pueden incluir TETRAD (marca registrada) -X (viscosidad: 2.000 MPa.s) (fabricado por MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.).

Ejemplos de productos comerciales de triglicidil aminofenol pueden incluir jER (marca registrada) 630 (viscosidad: 750 MPa.s) (fabricado por JAPAN EPOXY RESIN), ARALDITE (marca registrada) MY0500 (viscosidad: 3.500 MPa.s) y MY0510 (viscosidad: 600 MPa.s) (ambos fabricados por HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS), y

## ES 2 622 874 T3

ELM100 (viscosidad: 16.000 MPa.s) (fabricado por SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.).

Ejemplos de productos comerciales de glicidil anilinas pueden incluir GAN (viscosidad: 120 MPa.s) y GOT (viscosidad: 60 MPa.s) (ambos fabricados por NIPPON KAYAKU CO., LTD.).

5 Ejemplos de resinas epoxi de tipo éter glicidílico derivadas de precursores de fenol pueden incluir resina epoxi de tipo bisfenol A, resina epoxi de tipo bisfenol F, resina epoxi de tipo bisfenol S, resina epoxi que tienen un esqueleto de bifenilo, resina epoxídicas de tipo novolaca de fenol, resina epoxi de tipo novolaca cresol, resina epoxi de tipo resorcinol, resinas epoxi que tienen un esqueleto de naftaleno, resina epoxi de tipo trisfenilmetano, resina epoxi tipo aralquil fenol, resina epoxi de tipo dicitropentadieno o resina epoxi de tipo difenilfluoreno; sus diversos isómeros; y sus productos sustituidos con grupo alquilo- o halógeno-.

10 También se incluyen en este tipo las resinas epoxi obtenidas por la modificación de una resina epoxi derivada de un precursor de fenol con uretano o isocianato.

15 Ejemplos de productos comerciales de resina epoxi líquida de tipo bisfenol A pueden incluir jER (marca registrada) 825 (viscosidad: 5.000 MPa.s), jER (marca registrada) 826 (viscosidad: 8.000 MPa.s), jER (marca registrada) 827 (viscosidad: 10.000 MPa.s), jER (marca registrada) 828 (viscosidad: 13.000 MPa.s) (todos fabricados por JAPAN EPOXY RESIN), EPICLON (marca registrada) 850 (viscosidad: 13.000 MPa.s) (fabricado por DAINIPPON INK AND CHEMICALS), EPOTOHTO (marca registrada) YD-128 (viscosidad: 13.000 MPa.s) (fabricado por TOHTO KASEI CO., LTD.), DER-331 (viscosidad: 13.000 MPa.s), y DER-332 (viscosidad: 5.000 MPa.s) (fabricado por THE DOW CHEMICAL COMPANY).

20 Ejemplos de productos comerciales de resina epoxi sólida o semisólida de tipo bisfenol A pueden incluir jER (marca registrada) 834, jER (marca registrada) 1001, jER (marca registrada) 1002, jER (marca registrada) 1003, jER (marca registrada) 1004, jER (marca registrada) 1004AF, jER (marca registrada) 1007, y jER (marca registrada) 1009 (todos fabricados por JAPAN EPOXY RESIN).

25 Ejemplos de productos comerciales de resina epoxi líquida de tipo bisfenol F pueden incluir jER (marca registrada) 806 (viscosidad: 2.000 MPa.s), jER (marca registrada) 807 (viscosidad: 3.500 MPa. s), jER (marca registrada) 1750 (viscosidad: 1.300 MPa.s), jER (marca registrada) (todos fabricados por JAPAN EPOXY RESIN), EPICLON (marca registrada) 830 (viscosidad: 3.500 MPa.s) (fabricado por DAINIPPON INK AND CHEMICALS), EPOTOHTO ( marca registrada) YD-170 (viscosidad: 3.500 MPa.s), y EPOTOHTO (marca registrada) YD-175 (viscosidad: 3.500 MPa.s) (ambos fabricados por TOHTO KASEI CO., LTD.).

30 Ejemplos de productos comerciales de resina epoxi sólida de tipo bisfenol F pueden incluir 4004P, jER (marca registrada) 4007P, jER (marca registrada) 4009P (todos fabricados por JAPAN EPOXY RESIN), EPOTOHTO (marca registrada) YDF2001, y EPOTOHTO (marca registrada) YDF2004 (ambos fabricados por TOHTO KASEI CO., LTD.).

Ejemplos de resina epoxi de tipo bisfenol S pueden incluir EXA-1515 (fabricado por DAINIPPON INK AND CHEMICALS).

35 Ejemplos de productos comerciales de resinas epoxi que tienen un esqueleto bifenol pueden incluir jER (marca registrada) YX4000H, jER (marca registrada) YX4000, jER (marca registrada) YL6616 (todos fabricados por JAPAN EPOXY RESIN), y NC-3000 (fabricado por NIPPON KAYAKU CO., LTD.).

40 Ejemplos de productos comerciales de resinas epoxi de tipo novolaca de fenol pueden incluir jER (marca registrada) 152, jER (marca registrada) 154 (ambos fabricados por JAPAN EPOXY RESIN), EPICLON (marca registrada) N-740, EPICLON (marca registrada) N-770, y EPICLON (marca registrada) N-775 (todos fabricados por DAINIPPON INK AND CHEMICALS).

Ejemplos de productos comerciales de resina epoxi de novolaca cresol pueden incluir EPICLON (marca registrada) N-660, EPICLON (marca registrada) N-665, EPICLON (marca registrada) N-670, EPICLON (marca registrada) N-673, EPICLON (marca registrada) N-695 (todos fabricados por DANIPPON INKAND CHEMICALS), EOCN-1020, EOCN-102S, y EOCN-104S (todos fabricados por NIPPON KAYAKU CO., LTD.).

45 Ejemplos de productos comerciales de resinas epoxi de tipo resorcinol pueden incluir DENACOL (marca registrada) EX-201 (viscosidad: 250 MPa. s) (fabricado por NAGASE CHEMTEX CORPORATION).

Ejemplos de productos comerciales de resinas epoxi que tienen un esqueleto de naftaleno pueden incluir EPICLON (marca registrada) HP4032 (fabricado por DANIPPON INK AND CHEMICALS), NC-7000, y NC-7300 (ambos fabricados por NIPPON KAYAKU CO., LTD.).

50 Ejemplos de productos comerciales de resina epoxi de tipo trisfenilmetano pueden incluir TMH-574 (fabricado por SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.).

Ejemplos de productos comerciales de resina epoxi de tipo dicitropentadieno pueden incluir EPICLON (marca registrada) HP7200, EPICLON (marca registrada) HP7200L, EPICLON (marca registrada) HP7200H (todos fabricados por DANIPPON INK y CHEMICALS), TACTIX (marca registrada) 558 (fabricado por HUNTSMAN

ADVANCED MATERIALS), XD-1000-1L, y XD-1000-2L (ambos fabricados por NIPPON KAYAKU CO., LTD.).

Ejemplos de productos comerciales de resina epoxi modificada con uretano o isocianato pueden incluir AER4152 (fabricado por ASAHI KASEI EPOXY) que tiene un anillo de oxazolidona y ACR1348 (fabricado por ASAHI DENKA).

5 Ejemplos de resina epoxi derivada de ácido carboxílico precursor pueden incluir ácido ftálico glicidilado, ácido hexahidroftálico, ácido dímero glicidilado, y sus diversos isómeros.

Ejemplos de productos comerciales de ftalato de diglicidilo pueden incluir EPOMIK (marca registrada) R508 (viscosidad: 4.000 MPa.s) (fabricado por MITSUI CHEMICALS INC.) y DENACOL (marca registrada) EX-721 (viscosidad: 980 MPa.s) (fabricado por NAGASE CHEMTEX CORPORATION).

10 Ejemplos de productos comerciales de hexahidroftalato de diglicidilo pueden incluir EPOMIK (marca registrada) R540 (viscosidad: 350 MPa.s) (fabricado por MITSUI CHEMICALS INC.) y AK-601 (viscosidad: 300 MPa.s) (fabricado por NIPPON KAYAKU CO., LTD.).

Ejemplos de productos comerciales de diglicidil éster de ácido dímero pueden incluir JER (marca registrada) 871 (viscosidad: 650 MPa.s) (fabricado por JAPAN EPDXY RESIN) y EPOTOHTO (marca registrada) YD-171 (viscosidad: 650 MPa.s) (fabricado por TOHTO KASEI CO., LTD.).

15 Ejemplos de resina epoxi derivada a partir de carbono precursor insaturado intramolecular pueden incluir resinas epoxi alicíclicas.

Más específicamente, ejemplos de productos comerciales de carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexano)metil-3,4-epoxiciclohexano pueden incluir CELLOXIDE (marca registrada) 2021P (viscosidad: 250 MPa.s) (fabricado por DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) y CY179 (viscosidad: 400 MPa.s) (fabricado por HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS), ejemplos de productos comerciales de carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexano)octil-3,4-epoxiciclohexano pueden incluir CELLOXIDE (marca registrada) 2081 (viscosidad: 100 MPa.s) (fabricado por DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), y ejemplos de productos comerciales de 1-metil-4-(2-metiloxiranil)-7-oxabicyclo [4.1.0] heptano pueden incluir CELLOXIDE (marca registrada) 3.000 (viscosidad: 20 MPa.s) (fabricado por DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.).

25 En la presente composición, el contenido del componente (B) es de 10 a 60 partes por masa basado en 100 partes por masa de la resina de benzoxazina del componente (A).

30 La viscosidad a 25°C de resinas epoxi que están en estado líquido a 25°C es inferior cuanto mejores sean las propiedades de adherencia y cobertura. Es preferible que la viscosidad a 25°C de resinas epoxi no sea menor que 5 MPa.s y que no sea mayor que 20.000 MPa.s, más preferiblemente que no sea menor que 5 MPa por segundo y que no sea mayor que 15.000 MPa.s. Por encima de 20.000 MPa.s, las propiedades de adherencia y cobertura pueden deteriorarse.

Se prefieren las resinas epoxi en estado sólido a 25°C ya que las resinas epoxi que tienen mayor contenido aromático mejoran la resistencia al fuego, y pueden ser, por ejemplo, resinas epoxi que tienen un esqueleto bifenol, resinas epoxi que tienen un esqueleto de naftaleno o resinas epoxi de tipo fenolaralquilo.

35 El componente (C) de la presente composición es sulfuro de bisfenol.

El uso de sulfuro de tipo fenol polifuncional, tal como el sulfuro de bisfenol, es particularmente preferido para suprimir notablemente el deterioro de la resistencia mecánica, tal como la resistencia a la compresión, del preimpregnado resultante o del material compuesto reforzado con fibras en un ambiente de alta temperatura y alta humedad.

40 El sulfuro de bisfenol reacciona con la benzoxazina del componente (A) y con una resina epoxi del componente (B) para dar una composición de resina o un material compuesto reforzado con fibras que tiene excelente resistencia al calor y a la humedad.

45 En la presente composición, el contenido del componente (C) es preferiblemente de 5 a 30 partes por masa, más preferiblemente de 7 a 25 partes por masa basado en 100 partes por masa de los componentes (A) y (B) en conjunto. A menos de 5 partes por masa, la reacción de curado no procederá, de modo tal que el curado de toda la composición de resina puede no ser suficiente. Por encima de 30 partes por masa, las propiedades mecánicas del producto, tales como la temperatura de transición vítrea, pueden deteriorarse.

50 El mejorador del endurecimiento del componente (D) de la presente composición puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en partículas finas inorgánicas, partículas finas orgánicas, y una dispersión de partículas finas inorgánicas y/u orgánicas en una resina líquida o un monómero de resina. A este respecto, sin embargo, incluso cuando se dispersa en una composición de resina, parte de las partículas pueden disolverse en la composición de resina, o incluso cuando está disuelta, parte de las partículas puede existir como partículas sin disolverse debido a la polimerización o por otras razones. Cualquiera de esas puede ser usada.

Ejemplos de la resina líquida o el monómero de resina pueden incluir elastómeros reactivos, resinas epoxi

modificadas con HYCAR CTBN, resinas epoxi modificadas con HYCAR CTB, resinas epoxi modificadas con uretano, resinas epoxi a las que se les añade caucho de nitrilo, resinas epoxi a las que se les añade partículas finas de caucho acrílico reticulado, resinas epoxi modificadas con silicio, y resinas epoxi a las que se les añade elastómero termoplástico.

- 5 Ejemplos de partículas finas inorgánicas pueden incluir mica, alúmina, talco, partículas finas de sílice, wollastonita, sepiolita, sulfato de magnesio básico, carbonato de calcio, politetrafluoroetileno en polvo, polvo de cinc, y polvo de aluminio.

Ejemplos de partículas finas orgánicas pueden incluir resina termoendurecible de partículas finas, partículas finas de resina termoplástica y mezclas de las mismas.

- 10 Ejemplos de partículas finas de resina termoendurecible pueden incluir partículas finas de resina epoxi, partículas finas de resina fenólica, partículas finas de resina de melamina, partículas finas de resina de urea, partículas finas de resina de silicio, partículas finas de resina de uretano, y mezclas de las mismas. Entre esas, pueden usarse preferiblemente las partículas finas de resina epoxi y las partículas finas de resina de silicio.

- 15 Las partículas finas de resina epoxi pueden ser TORAYPEARL EP (nombre comercial, fabricado por TORAY INDUSTRIES, INC.) disponibles comercialmente, y las partículas finas de resina de silicio pueden ser TREFIL E (nombre comercial, fabricado por TORAY DOW CORNING SILICON), TOSPUL (nombre comercial, fabricado por TOSHIBA CORPORATION), o X-52-854 (nombre comercial, fabricado por SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.).

- 20 Ejemplos de partículas finas de resina termoplástica pueden incluir partículas finas de resina de poliéster copolimerizado, partículas finas de resina de poliimida, partículas finas de resina de poliamida, partículas finas acrílicas, partículas finas de resina de butadieno-acrilonitrilo, partículas finas de estireno, partículas finas de olefina, partículas finas de nilón, copolímeros de butadieno-alquilmecrilato-estireno, copolímeros de metacrilato-acrilato, y mezclas de los mismos. Entre estos, pueden usarse preferiblemente partículas finas acrílicas por su buena capacidad de dispersión en una resina epoxi.

- 25 La resina de poliéster copolimerizada puede ser un producto comercial, tal como UNITIKA ELITEL UE3350, UNITIKA ELITEL UE3380, UNITIKA ELITEL UE3620, UNITIKA ELITEL UE3660, UNITIKA ELITEL UE3203 (todos son nombres comerciales, fabricados por UNITIKA LTD.), o VYLON GM900 (nombre comercial, fabricado por TOYOBO CO., LTD.). El peso molecular de la resina de poliéster copolimerizada puede ser de 10.000 a 35.000, preferiblemente de 15.000 a 30.000.

- 30 Las partículas finas acrílicas pueden ser producidas por: (1) polimerización de monómeros, (2) procesamiento químico de polímeros, o (3) pulverización mecánica de polímeros. El método (3) no es preferido ya que las partículas obtenidas por este método no son finas y de forma irregular.

- 35 La polimerización puede llevarse a cabo por polimerización en emulsión, polimerización en emulsión sin jabón, polimerización en dispersión, polimerización por semillas, polimerización en suspensión, o combinación de las mismas. Entre estas, la polimerización en emulsión y/o polimerización por semillas se puede emplear para proporcionar partículas finas que tienen diámetros diminutos y una estructura parcialmente reticulada, núcleo/capa, hueca, o polar (grupo epoxi, carboxilo, o hidroxilo, o similares). Pueden usarse preferiblemente las partículas finas parcialmente reticuladas y/o las partículas finas de núcleo/capa obtenidas por tal polimerización.

- 40 Ejemplos de partículas finas parcialmente reticuladas pueden incluir partículas finas acrílicas parcialmente reticuladas y partículas finas de poliestireno parcialmente reticuladas, y disponibles comercialmente en MR TYPE (nombre comercial, fabricado por SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.), EPOSTARMA (nombre comercial, fabricado por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), y MATSUMOTO MICROSPHERE M SERIES (nombre comercial, fabricado por MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.).

- 45 Ejemplos de partículas finas de núcleo/capa disponibles comercialmente pueden incluir STAFILOID AC3355 (nombre comercial, fabricado por TAKEDA PHARMACEUTICAL COMPANY LIMITED), F351 (nombre comercial, fabricado por ZEON CORPORATION), KUREHA PARALOID EXL-2655 (nombre comercial, fabricado por KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.), y MX120 (nombre comercial, fabricado por KANEKA CORPORATION).

El contenido del componente (D), que se emplea para mejorar la tenacidad de la resina, es preferiblemente de 1 a 60 partes por masa, más preferiblemente de 1 a 50 partes por masa basado en 100 partes por masa de la resina de benzoxazina de componente (A).

- 50 La presente composición puede contener opcionalmente, por ejemplo, nanocarbono, retardante de llama, o agente de desmoldeo, siempre y cuando las propiedades de la composición no se deterioren.

Ejemplos de nanocarbono pueden incluir nanotubos de carbono, fullereno, y derivados de los mismos.

Ejemplos del retardante de llama pueden incluir fósforo rojo; ésteres de ácido fosfórico, tales como fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixilenilo, fosfato de cresildifenilo, fosfato de xilenildifenilo, bisfenil fosfato de

resorcinol, y bidisfenil fosfato de bisfenol A; y ésteres de ácido bórico.

Ejemplos del agente de desmoldeo pueden incluir aceite de silicio, ésteres de ácido esteárico, y cera de carnauba.

El proceso de amasado de la presente composición no está particularmente limitado, y puede llevarse a cabo en una amasadora, mezcladora planetaria, extrusora de doble tornillo, o similares. Cuando se usan componentes en forma de partículas, tales como el retardante de llama o cargas inorgánicas, se prefiere para la dispersión de las partículas esparcir las partículas en el componente de resina líquida antes de ser contenidas en la composición de resina de benzoxazina por medio de una mezcladora homogeneizadora, molino de tres rodillos, molino de bolas, molino de perlas, o ultrasonido. Los procesos, tales como mezclar con una matriz de resina o el esparcimiento preliminar de las partículas, puede llevarse a cabo con calentamiento/enfriamiento y/o presión aumentada/reducida, según se requiera. Para una buena estabilidad de almacenamiento se prefiere almacenar inmediatamente el producto amasado en un refrigerador o un congelador.

La viscosidad de la presente composición es preferiblemente de 10 a 3.000 Pa.s, más preferiblemente de 10 a 2.500 Pa.s, lo más preferiblemente de 100 a 2.000 Pa.s, a 50°C en vista de las propiedades de pegajosidad y cobertura. A menos de 10 Pa.s, puede ser notable el cambio de la pegajosidad de la presente composición con el lapso de tiempo debido a la absorción de la resina en la capa de fibra. Por encima de 3.000 Pa.s, la pegajosidad es baja y la propiedad de cobertura puede deteriorarse.

En el material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, las fibras de refuerzo pueden ser preferiblemente fibras de vidrio, carbono, grafito, aramida, boro, alúmina, o de carburo de silicio. Puede usarse una mezcla de dos o más de estas fibras, y para proporcionar productos moldeados más ligeros y duraderos, se usan preferiblemente fibras de carbono y fibras de grafito.

En la presente invención, pueden usarse varios tipos de fibras de carbono y fibras de grafito dependiendo de la aplicación. Para proporcionar materiales compuestos que tienen excelente resistencia al impacto, alta rigidez, y buena resistencia mecánica, las fibras tienen un módulo de elasticidad de tracción medido por un ensayo de tracción de hebras de preferiblemente 150 a 650 GPa, más preferiblemente 200 a 550 GPa, lo más preferiblemente 230 a 500 GPa.

A propósito, el ensayo de tracción de hebras es un ensayo en donde un paquete de fibras de carbono se impregna con una resina de la composición que se mencionará más adelante, curada a 130°C durante 35 minutos, y la medición se realiza según JIS R7601 (1.986).

En el material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, la forma de las fibras de refuerzo no está particularmente limitada, y pueden ser fibras continuas orientadas unidireccionalmente, haz de filamentos, telas, estereras, tejidos, trenzados, y fibras cortas troceadas a una longitud menor que 10 mm.

Como se usa en la presente memoria, las fibras continuas son monofilamentos o paquetes de fibras que son sustancialmente continuas durante 10 mm o más. Las fibras cortas son paquetes de fibras cortadas a la longitud menor que 10 mm. Para las aplicaciones que requieren particularmente una alta resistencia específica y elasticidad específica, lo más preferible es que los paquetes de fibra de refuerzo estén orientados unidireccionalmente en la disposición, pero también pueden usarse adecuadamente paños (telas) fácilmente manejables en la presente invención.

El preimpregnado según la presente invención se produce por impregnación de un sustrato de fibra con la presente composición.

La impregnación puede llevarse a cabo por un método húmedo en donde la presente composición se disuelve en un disolvente, tal como metil etil cetona o metanol, para bajar su viscosidad e infiltrarse, o por un método de fusión en caliente (método en seco) en donde la presente composición se calienta para bajar su viscosidad e infiltrarse.

El método húmedo incluye remojar las fibras de refuerzo en una disolución de la composición de resina de benzoxazina, levantar las fibras, y evaporar el disolvente en un horno o similar. El método de fusión en caliente incluye impregnar directamente las fibras de refuerzo con la composición de resina de benzoxazina, cuya viscosidad se ha disminuido por calentamiento; o aplicar la composición de resina de benzoxazina en un papel desprendible o similar para preparar una película de la composición, superponiendo la película sobre las fibras de refuerzo en uno o ambos lados, y sometiendo las fibras con la película a calor y presión para infiltrar la resina en las fibras de refuerzo.

Se prefiere el método de fusión en caliente ya que prácticamente no queda disolvente en el preimpregnado obtenido.

El preimpregnado de la presente invención tiene preferiblemente un contenido de fibra de refuerzo por unidad de área de 70 a 2.000 g/m<sup>2</sup>. A menos de 70 g/m<sup>2</sup>, se requieren capas aumentadas de preimpregnado para proporcionar un espesor predeterminado al material compuesto reforzado con fibras obtenido, lo que puede complicar la operación. Por otro lado, Por encima de 2.000 g/m<sup>2</sup>, la propiedad de cobertura del preimpregnado tiende a deteriorarse. La fracción en peso de la fibra es preferiblemente de 30 a 90 % en masa, más preferiblemente de 35 a 85 % en masa, lo más preferiblemente de 40 a 80 % en masa. A menos de 30 % en masa, la cantidad en exceso de

resina puede alterar las ventajas del material compuesto reforzado con fibras, p. ej., la alta resistencia específica y alta elasticidad específica, o se puede generar cantidad en exceso de calor en el curado durante el moldeo del material compuesto reforzado con fibras. Por encima de 90 % en masa, puede ocurrir un defecto de impregnación de la resina, dando como resultado materiales compuestos con huecos incrementados.

- 5 El preimpregnado de la presente invención puede convertirse en un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención por curado de la resina bajo calentamiento, después de laminarse, mientras se le aplica presión al laminado.

El calor y presión se pueden aplicar, por ejemplo, por moldeo a presión, moldeo en autoclave, moldeo en vacío, cinta de envoltura, o moldeo por presión interna.

- 10 El método de cinta de envoltura incluye enrollar el preimpregnado alrededor de un núcleo, tal como un mandril, para formar un cuerpo tubular del material compuesto reforzado con fibras, y es adecuado para producir artículos con forma de barra, tales como palos de golf y cañas de pescar. Más específicamente, el preimpregnado se enrolla alrededor de un mandril, se enrolla una cinta de envoltura hecha de una película termoplástica sobre el preimpregnado para fijar y aplicar presión al preimpregnado, se cura con calor la resina en un horno, y se retira el mandril, para obtener un cuerpo tubular.

- 15 El moldeo por presión interna incluye enrollar el preimpregnado alrededor de un soporte de presión interior, tal como un tubo de resina termoplástica, para proporcionar una preforma, fijar la preforma en un molde, e introducir un gas altamente presurizado en el soporte de presión interna para aplicarle presión a la preforma mientras se calienta el molde para obtener un producto con forma. Este método es adecuado para producir artículos con formas complicadas, tales como palos de golf, bates, y raquetas de tenis o bádminton.

- 20 El material compuesto reforzado con fibras de la presente invención se puede obtener alternativamente por impregnación directa de un sustrato con la composición de resina y curado de la resina. Por ejemplo, el material compuesto reforzado con fibras se puede obtener mediante la colocación de un sustrato de fibras de refuerzo en un molde, vertiendo la presente composición en el molde para impregnar el sustrato con la composición, y curado de la composición; o por laminación de sustratos de fibras de refuerzo y películas de la presente composición, y aplicando calor y presión al laminado.

- 25 Como se usa en la presente memoria, las películas de la presente composición se refieren a películas preparadas por la aplicación de una cantidad predeterminada de la composición en un espesor uniforme en un papel desprendible o una película desprendible. El sustrato de fibra de refuerzo pueden ser fibras continuas orientadas unidireccionalmente, telas bidireccionales, telas no tejidas, estereras, tejidos, o trenzados.

- 30 La expresión "laminado" abarca no sólo la simple superposición de los sustratos de fibra uno sobre el otro, sino que también la realización por adhesión de los sustratos de fibra en diversos moldes o materiales de núcleo.

- 35 Los materiales de núcleo pueden ser preferiblemente núcleos de espuma o núcleos de panal de abejas. Los núcleos de espuma pueden hacerse preferiblemente de uretano o poliimida. Los núcleos de panal de abejas pueden ser preferiblemente núcleos de aluminio, núcleos de vidrio, o núcleos de aramida.

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, que tiene excelente resistencia al fuego y propiedades mecánicas incluyendo resistencia al cizallamiento interlaminar, puede usarse adecuadamente para vehículos ferroviarios, aviones, componentes de construcción, y otras aplicaciones industriales generales, que requieran alta resistencia al fuego y buenas propiedades mecánicas.

- 40 La presente invención se explicará en mayor detalle ahora con referencia a los Ejemplos, que no pretenden limitar la presente invención. Se determinaron diversas propiedades mediante los siguientes métodos.

#### [Ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 y 2]

En cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, los materiales de partida se mezclaron en una relación que se muestra en la Tabla 1 para preparar una composición de resina de benzoxazina.

- 45 Los materiales de partida usados son como se indica a continuación:

#### <Resina de benzoxazina>

F-a (tipo bisfenol F-anilina, fabricada por SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION)

P-d (tipo fenol - diamino difenilmetano, fabricada por SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION)

P-a (tipo fenol - anilina, fabricada por SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION)

**<Resina epoxi>**

JER807 (resina epoxi tipo bisfenol F, viscosidad: 3.500 MPa.s, fabricada por JAPAN EPOXY RESIN)

NC-3000 (resina epoxi que tiene un esqueleto bifenilo, sólido, NIPPON KAYAKU CO., LTD.)

ELM434 (tetraglicidil diamino difenilmetano, semisólido, fabricado por SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.)

5 **< Componente C (agente de curado)>**

4,4'-diamino difenilsulfona, fabricado por SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.

3,3'-diamino difenilsulfona, fabricado por MITSUI

**Química fina**

Bis(4-hidroxifenil) sulfuro (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

10 **<Mejorador del endurecimiento>**

MX120 (fabricado por KANEKA CORPORATION)

VINYLEK "K (fabricado por CHISSO CORPORATION)

15 Se midió la viscosidad de la composición de resina de benzoxazina no curada obtenida a 50°C con un viscoelastómetro dinámico (RHEOMETER RDA2, fabricado por RHEOMETRIC) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro, por simple aumento de temperatura a una velocidad de aumento de 2°C/min. a una frecuencia de 10 Hz y un intervalo de 1 mm.

20 La composición de resina de benzoxazina obtenida se curó en un horno a 180°C durante 2 horas para obtener un producto de resina curada. Se midió el punto medio de temperatura del producto de resina curada de ese modo obtenido como su temperatura de transición vítrea, usando a calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) de acuerdo con JIS K7121 (1.987). Se midió la masa de la composición de resina antes y después de la ebullición a 90°C durante 72 horas y se determinó la absorción de agua.

25 Además, la composición de resina de benzoxazina obtenida se aplicó a un papel desprendible, y se obtuvo una película de resina. Dos de las películas se dispusieron sobre y por debajo de las fibras de carbono orientadas unidireccionalmente para infiltrarse, dando de este modo el preimpregnado. El contenido de fibra de carbono por unidad de área de este preimpregnado era 150 g/m<sup>2</sup>, y la matriz de resina contenida por unidad de área era 67 g/m<sup>2</sup>.

30 La pegajosidad del preimpregnado obtenido se determinada tocando. Inmediatamente después que se despegó el papel desprendible de la superficie preimpregnada, el preimpregnado se presionó con un dedo, y aquellos que tenían una pegajosidad moderada se marcaron con "+++", aquellos que tenían una pegajosidad demasiado ligera o muy poca se marcaron con "++", y aquellos que tenían demasiada pegajosidad y eran incapaces de despegarse del dedo, y aquellos que tenían muy poca adherencia y eran incapaces de pegarse al dedo se marcaron con "+". La resistencia a la compresión del hueco abierto también se midió a temperatura ambiente en la atmósfera según la norma ASTM D6484. Adicionalmente, usando el mismo preimpregnado, también se midió la resistencia a la compresión del hueco abierto después de la exposición a agua caliente a 82°C durante 3 meses.

Los resultados de las mediciones anteriormente mencionadas se muestran en la Tabla 1.

35

**Tabla 1**

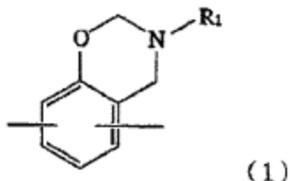
	Materias Primas	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Comp. Ej. 1	Comp. Ej. 2
(A)	F-a		50	85	100	100
	P-d	85				
	P-a		30			
(B)	JER807			15		100
	ELM434	15				
	NC-3.000		20			
(C)	Bis(4-hidroxifenil)sulfuro	15	15	10		
	3,3'-diamino difenilsulfona					30
	4,4'-diamino difenilsulfona				30	
(D)	MX120	10				
	VINYLEK "K		10	10		
Resultado de la Medición	Viscosidad (50°C) Pa.s	400	200	300	4.000	100
	Temperatura de transición vítrea (180°C x 2 h)°C	180	180	180	160	165
	Absorción de agua %	2,2	2,2	2,3		
	Resistencia a la compresión del hueco abierto temperatura ambiente en atm. (MPa)	336	324			303
	Resistencia a la compresión del hueco abierto después de exposición a agua a 82°C (MPa)	311	287			238
	Tasa de retención de la resistencia	92	89			79
	Pegajosidad	+++	+++	+++	+	+

De los resultados en la Tabla 1, el preimpregnado de los ejemplos según la presente invención, en donde el compuesto de sulfuro de bisfenol se usó como agente de curado, presentaba mejor pegajosidad y mejoró la resistencia al calor y absorción de humedad, en comparación con los de los ejemplos comparativos.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de benzoxazina que comprende:

(A) un compuesto que tiene en su molécula un anillo de benzoxazina representado por la fórmula (1):



5 en donde  $R_1$  representa un grupo alquilo de cadena que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, un grupo fenilo, o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo de cadena que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o halógeno;

y un átomo de hidrógeno se enlaza a al menos uno de los átomos de carbono del anillo aromático en posición orto o para al átomo de carbono al que el átomo de oxígeno está unido;

10 (B) una resina epoxi;

(C) sulfuro de bisfenol; y

(D) un mejorador del endurecimiento,

en donde un contenido de dicha resina epoxi (B) es de 10 a 60 partes por masa basado en 100 partes por masa del compuesto (A),

15 en donde un contenido de dicho sulfuro de bisfenol (C) es de 5 a 30 partes por masa basado en 100 partes por masa del compuesto (A) y la resina epoxi (B) en conjunto,

en donde un contenido dicho mejorador del endurecimiento (D) es de 1 a 60 partes por masa basado en 100 partes por masa del compuesto (A).

20 2. La composición de resina de benzoxazina según la reivindicación 1, en donde dicho mejorador del endurecimiento (D) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en partículas finas inorgánicas, partículas finas orgánicas, y una dispersión de partículas finas inorgánicas y/u orgánicas en una resina líquida o una resina monomérica.

25 3. La composición de resina de benzoxazina según la reivindicación 1, en donde dicha resina epoxi (B) es al menos una resina epoxi seleccionada del grupo que consiste en resinas epoxi de tipo cresol novolaca, resinas epoxi de tipo fenol novolaca, resinas epoxi de tipo bifenilo, resinas epoxi de tipo naftaleno, resinas epoxi de tipo éster glicídico aromático, resinas epoxi de tipo amina aromática, resinas epoxi de tipo resorcina, y resinas epoxi de tipo alicíclico.

4. La composición de resina de benzoxazina según la reivindicación 1, en donde dicho sulfuro de bisfenol (C) es sulfuro de bis(4-hidroxifenilo).

5. Preimpregnado obtenido por impregnación de un sustrato de fibras de refuerzo con una composición de resina de benzoxazina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

30 6. Un material compuesto reforzado con fibras que comprende un producto curado de una composición de resina de benzoxazina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y un sustrato de fibras de refuerzo.