

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 856**

51 Int. Cl.:

**C07D 265/14** (2006.01)

**C08K 5/357** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

**C07D 265/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2013 PCT/US2013/032897**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13148408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2013 E 13713697 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2831052**

54 Título: **Benzoxazinas y composiciones que las contienen**

30 Prioridad:

**29.03.2012 GB 201205574**

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

**30.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WARD, STEVEN, RICHARD y  
HARRIMAN, MARK, EDWARD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 639 856 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

Benzoxazinas y composiciones que las contienen

## ANTECEDENTES

5 El uso de benzoxazinas conlleva una variedad de ventajas en comparación con otras resinas termoendurecibles que incluyen vida útil relativamente larga, flexibilidad de diseño molecular, bajo costo, elevada temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), módulo elevado, viscosidades relativamente bajas, buenas propiedades pirorretardantes, baja absorción de humedad, ninguna liberación de productos secundarios durante el curado y muy poca reducción de tamaño con el curado. Adicionalmente, las benzoxazinas son capaces de curarse por sí solas al ser calentadas, es decir, no requieren agentes de curado adicionales. Esta combinación de propiedades hace que las benzoxazinas resulten potencialmente atractivas para ser utilizadas en aplicaciones aeroespaciales. En particular, pueden ser útiles como matriz termoendurecible en materiales compuestos. Sin embargo, las benzoxazinas multifuncionales actualmente disponibles son sólidos cristalinos a temperaturas por debajo de 120°C, lo que hace que sean difíciles de procesar mediante técnicas aeroespaciales estándares, tales como la preimpregnación y la infusión de resinas.

15 “Preimpregnación” se refiere al procedimiento de impregnar fibras reforzantes alineadas unidireccionalmente o tejido tejido con una matriz de resina para formar materiales preimpregnados en forma de cintas o láminas. Estos materiales preimpregnados se estratifican entonces unos sobre otros en una orientación particular sobre una herramienta para formar un laminado. El estratificado del material preimpregnado se somete entonces a temperatura y presión elevadas para curar y consolidar la parte compuesta. El método de aplicar presión depende de la parte y de la configuración, pero lo más habitual es el uso de un autoclave para partes estructurales de alto rendimiento. Los materiales preimpregnados deben tener una cierta cantidad de pegajosidad y de caída a fin de moldearse apropiadamente. La “pegajosidad” es la capacidad de las capas del material compuesto para pegarse entre sí, mientras que la “caída” es la capacidad del material preimpregnado para ajustarse a diferentes contornos.

25 El enfoque de infusión de resina difiere del de preimpregnación convencional por cuanto las fibras de refuerzo estructurales secas se colocan en una cavidad de un molde o en otra herramienta de conformación, y se inyecta o se infunde una resina de matriz en las fibras de refuerzo estructurales. La infusión de resina cubre técnicas de procesamiento tales como Moldeo por Transferencia de Resina (RTM), Infusión de Resina Líquida (LRI), Infusión de Resina bajo Mecanizado Flexible (RIFT), Moldeo por Transferencia de Resina Asistido por Vacío (VARTM), Infusión de Película de Resina (RFI), y similares. Tales técnicas convencionales requieren que las resinas sean de una viscosidad relativamente baja y sean térmicamente estables a las temperaturas de procesamiento.

## 30 SUMARIO

Se describe aquí una mezcla de benzoxazinas según la reivindicación 1 que contiene uno o más compuestos de benzoxazina monofuncionales sustituidos seleccionados de las estructuras (1) a (5), y uno o más compuestos de benzoxazina multifuncionales. Esta mezcla de benzoxazinas es combinable con componentes adicionales tales como catalizadores y agentes de refuerzo para formar una composición de resina curable adecuada para formar películas resinosas o materiales compuestos. La presencia de benzoxazina monofuncional mejora la procesabilidad de la composición de resina a base de benzoxazina al reducir la viscosidad de la composición de resina, y da como resultado una pegajosidad y caída mejoradas en las películas y materiales compuestos formados a partir de la composición, sin la pérdida de módulo en la resina curada. Mediante la adición de los grupos extractores de electrones, los compuestos de benzoxazina monofuncionales ofrecen una mayor estabilidad a las temperaturas elevadas que se usan típicamente en los ciclos de curado de aplicaciones aeroespaciales, en comparación con los sistemas benzoxazínicos actualmente disponibles. Un beneficio adicional del grupo extractor de electrones es una disminución en la temperatura de comienzo de curado, permitiendo de ese modo modificaciones beneficiosas a los ciclos de curado.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

45 La FIG. 1 muestra muestras curadas a base de mezclas diferentes de benzoxazina de bisfenol A y benzoxazina líquida fluorada formada a partir de 3-fluorofenol y m-toluidina.

La FIG. 2 muestra la curva de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y la tabla de reactividad para benzoxazina de bisfenol-A.

50 La FIG. 3A muestra las curvas de energía de activación de DSC y la tabla de reactividad para ciertas benzoxazinas fluoradas.

La FIG. 3B muestra las curvas de energía de activación de DSC y la tabla de reactividad para ciertas benzoxazinas cloradas.

La FIG. 4 muestra la curva de energía de activación de DSC y la tabla de reactividad para una benzoxazina líquida alquilada.

La FIG. 5 muestra mezclas de benzoxazina líquida alquilada y benzoxazina de bisfenol-A a diferentes relaciones en peso.

La FIG. 6 muestra la curva de energía de activación de DSC y la tabla de reactividad para una benzoxazina líquida comercialmente disponible RD2009-008.

5 La FIG. 7 muestra una muestra de resina curada formada a partir de una mezcla de RD2009-008 (32%) y benzoxazina de bisfenol-A (68%).

La FIG. 8 muestra curvas de Análisis Termogravimétrico (TGA) para diversas benzoxazinas líquidas.

10 La FIG. 9 muestra muestras de resina formadas a partir de 100% de benzoxazina de bisfenol-A (a), 80:20 de benzoxazina de bisfenol-A:3-fluorobenzoxazina (b), y 50:50 de benzoxazina de bisfenol-A:3-fluorobenzoxacina (c), después de ser calentadas hasta 300°C.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

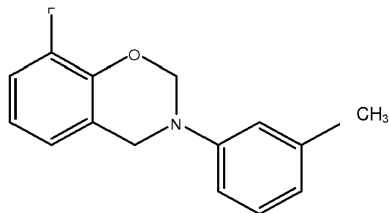
Un aspecto de la presente descripción es proporcionar una mezcla de benzoxazinas que retenga todas las propiedades beneficiosas de benzoxazinas multifuncionales puras, y al mismo tiempo muestre propiedades térmicas y mecánicas adecuadas para aplicaciones aeroespaciales de alto rendimiento. Las benzoxazinas multifuncionales actualmente disponibles están latentes hasta que se aplica calor, y típicamente requieren temperaturas de curado de 180°C o mayores. Existen comercialmente varios sistemas híbridos de benzoxazinas a base de mezclas de epoxi-benzoxazinas, pero la adición del epoxi como un agente correaccionante anula algunos de los beneficios provocados por las benzoxazinas puras. Las benzoxazinas monofuncionales líquidas también están disponibles, pero sufren de ser muy inestables a temperaturas usadas normalmente para los ciclos de curado en aplicaciones aeroespaciales. Se ha descubierto que ciertas benzoxazinas monofuncionales sustituidas se pueden mezclar con benzoxazinas multifuncionales para mejorar la procesabilidad del sistema de benzoxazina multifuncional, que son normalmente sólidas o semisólidas a temperatura ambiente. La mezcla de benzoxazinas es combinable con componentes adicionales tales como agentes de refuerzo y catalizadores para formar una composición de resina curable, que es adecuada para formar películas resinosas (por ejemplo, películas de preparación de la superficie, películas adhesivas) o materiales compuestos avanzados (por ejemplo, materiales preimpregnados), usando técnicas convencionales tales como preimpregnación e infusión de resina. La presencia de benzoxazina monofuncional líquida mejora la procesabilidad de la composición de resina a base de benzoxazina al reducir la viscosidad de la composición no curada, haciéndola adecuada para la impregnación/infusión de fibras de refuerzo. Además, la presencia de benzoxazina monofuncional líquida mejora las características de manipulación (por ejemplo, pegajosidad y caída) del material compuesto no curado (o parcialmente curado) (por ejemplo material preimpregnado) hecho de la composición de resina a base de benzoxazina, sin una pérdida de módulo en la resina curada. Las dos propiedades físicas deseadas de adhesivos de películas y materiales preimpregnados son la pegajosidad y la caída a su temperatura de uso pretendida. La pegajosidad es necesaria para asegurar la colocación correcta del material preimpregnado cuando se estratifican partes compuestas. La caída es necesaria a fin de que las partes compuestas que tienen formas distintas de la plana se puedan fabricar fácilmente. Como tales, las resinas a base de benzoxazina con mayor pegajosidad y caída permiten la fabricación de partes compuestas con formas complejas.

40 Como se usa aquí, "benzoxazina monofuncional" se refiere a un compuesto en el que hay un solo resto benzoxazínico, y "benzoxazina multifuncional" se refiere a un compuesto en el que hay dos o más restos benzoxazínicos, permitiendo de ese modo la formación de una red reticulada.

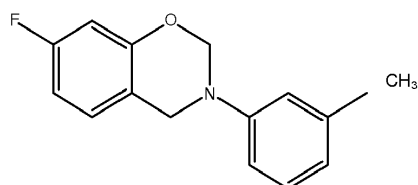
Las benzoxazinas monofuncionales sustituidas de la presente descripción están en una forma líquida a temperatura ambiente (20°C-25°C). Mediante la adición de los grupos extractores de electrones, estas benzoxazinas monofuncionales sustituidas ofrecen una mayor estabilidad a las temperaturas elevadas usadas típicamente en ciclos de curado aeroespaciales (por ejemplo 180°C o mayores), en comparación con las benzoxazinas líquidas actualmente disponibles. Un beneficio adicional del grupo extractor de electrones es una disminución en la temperatura de comienzo del curado, que permite modificaciones beneficiosas al ciclo de curado. Como tales, estas benzoxazinas monofuncionales son particularmente adecuadas para uso en aplicaciones aeroespaciales debido al incremento en la estabilidad térmica con respecto a las benzoxazinas líquidas actualmente disponibles, permitiendo de ese modo el mezclamiento de benzoxazinas monofuncionales con benzoxazinas multifuncionales, y el curado subsiguiente a temperatura elevada sin degradación. Además, se ha encontrado que la presencia de benzoxazinas monofuncionales con los grupos extractores de electrones en sistemas benzoxazínicos que contienen benzoxazinas monofuncionales reduce la energía de activación, que disminuye la temperatura a la que reaccionan. Sin estar atados a ninguna teoría particular, se cree que la menor temperatura del comienzo del curado es una consecuencia del estado intermedio o de transición de la estructura de benzoxazina monofuncional que es más estable, y de este modo se necesita menos energía para iniciar la polimerización. Adicionalmente, una disminución en la temperatura de comienzo del curado podría permitir el uso de ciclos de curado a menores temperaturas, la eliminación del tiempo de post-curado, o el curado con un tiempo de curado más corto en comparación con los sistemas benzoxazínicos sin sustituyentes extractores de electrones. Estos beneficios se observan sin una pérdida de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) o del módulo en la resina curada. El "módulo" de la resina curada, como se explica aquí, incluye

el módulo de flexión y el módulo de tracción. La benzoxazina monofuncional sustituida incluye las siguientes estructuras:

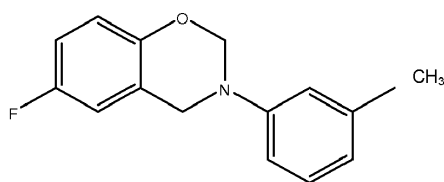
(1)



(2)

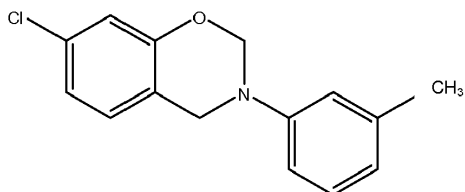


(3)

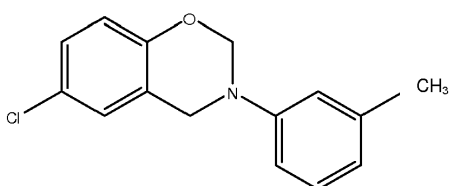


5

(4)



(5)



Se ha encontrado que el efecto del grupo halógeno en la posición *meta* (Estructuras 2 y 4) es el mayor sobre la reactividad; como tal, esta posición es la más preferida.

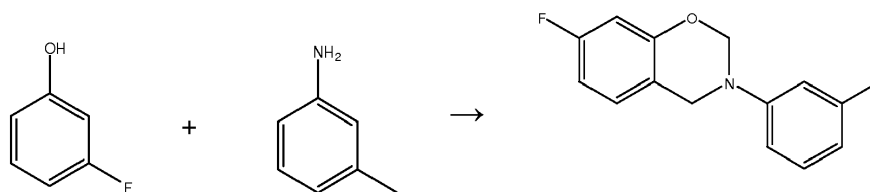
10 El compuesto de benzoxazina monofuncional sustituido descrito anteriormente es un producto de reacción de un fenol, una amina aromática, y un aldehído.

Los compuestos de benzoxazina monofuncional sustituida se pueden formar mediante formación de anillo en un disolvente compatible o en un sistema sin disolventes. La síntesis de los monómeros de benzoxazina monofuncional, usando fenol, amina y aldehído como agentes reaccionantes, es bien conocido en la técnica. En general, los agentes reaccionantes se mezclan a una temperatura que provoca que los agentes reaccionantes se combinen químicamente, y los agentes reaccionantes se mantienen a esta temperatura durante un período de tiempo suficiente para formar los compuestos benzoxazínicos.

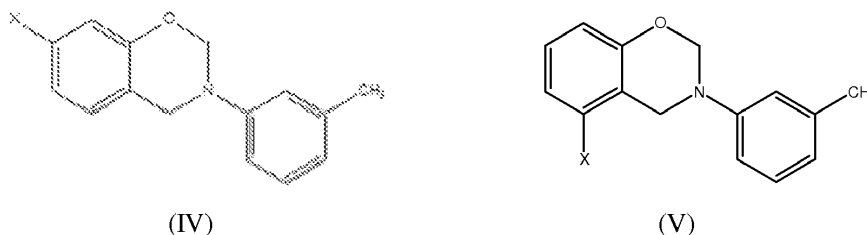
15

Los compuestos de benzoxazina monofuncional con sustituyentes halogenados se pueden formar haciendo reaccionar fenol halogenado con amina aromática en presencia de formaldehído o paraformaldehído, según se representa mediante la siguiente reacción ejemplar:

20



Para el tipo de reacción anterior, se debería observar que, cuando el sustituyente extractor de electrones en el compuesto fenólico está en la posición *meta* como se muestra, el producto de benzoxazina formado será una mezcla de isómeros representada por las siguientes estructuras:



5

en las que X es un halógeno tal como flúor (F) o cloro (Cl).

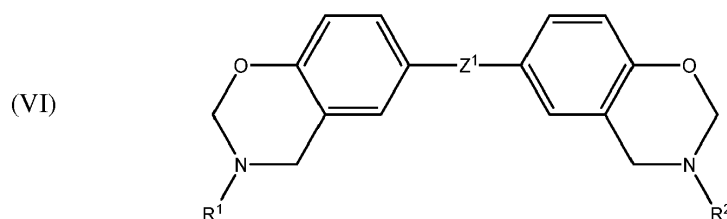
Cuando se sintetiza, esta mezcla de isómeros puede existir como una mezcla con la relación de compuesto (IV) a compuesto (V) en el intervalo de 70:30 a 80:20.

Como se explica previamente, uno o más de los compuestos de benzoxazina monofuncional sustituida explicados anteriormente se mezclan con uno o más compuestos de benzoxazina multifuncional para formar una mezcla de benzoxazinas que es compatible con componentes adicionales tales como agentes de refuerzo y catalizadores, para formar una composición de resina curable. La cantidad total de benzoxazinas monofuncionales y multifuncionales en la composición de resina se puede ajustar para obtener las propiedades deseadas para la composición no curada (tales como reactividad, viscosidad, pegajosidad y caída) y en la composición curada (tal como  $T_g$ , módulo, tenacidad, etc.). La viscosidad de la composición de resina curable se puede ajustar mediante las proporciones apropiadas de benzoxazinas monofuncionales y multifuncionales para lograr una cierta  $T_g$  para la resina no curada, y para impartir la pegajosidad y caída requeridas al material compuesto no curado (por ejemplo material preimpregnado) formado a partir de la composición de resina. La relación en peso de benzoxazina o benzoxazinas multifuncionales a benzoxazina monofuncional sustituida puede variar dentro del intervalo de 99,9:0,1 a 0,1:99,9. En algunas realizaciones, la relación en peso de benzoxazina o benzoxazinas multifuncionales a benzoxazina monofuncional sustituida puede ser 99,9:0,1 a 50:50. Incluso a concentración elevada de benzoxazina monofuncional sustituida, la composición permanece térmicamente estable (es decir, no se degrada) durante el curado a la temperatura igual o por encima de 180°C, por ejemplo 180°C-200°C.

Como se usa aquí, una "composición de resina curable" se refiere a una composición antes del curado. En el curado, los compuestos de benzoxazina monofuncional y multifuncional se polimerizan fácilmente vía polimerización de apertura de anillo. Tal polimerización se puede iniciar catiónicamente (usando iniciadores catiónicos) o térmicamente.

La benzoxazina multifuncional puede ser un compuesto (monómero u oligómero) en el que hay dos o más restos benzoxazínicos, que permiten la formación de una matriz polimérica reticulada. Cualesquiera compuestos de benzoxazina multifuncional convencionales, incluyendo benzoxazinas difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales, se pueden combinar con los compuestos de benzoxazina monofuncional sustituida descritos anteriormente, para formar una mezcla de benzoxazinas.

En una realización, la benzoxazina multifuncional se puede representar mediante la siguiente fórmula (VI):



35 en la que:

$Z^1$  se selecciona de un enlace directo,  $-C(R^3)(R^4)-$ ,  $-C(R^3)(\text{arilo})-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-S(O)_2-$ , un heterociclo divalente y  $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$ , o los dos anillos bencílicos de los restos benzoxazínicos se pueden fusionar; y

5  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente de alquilo (preferiblemente alquilo de  $C_{1-8}$ ), cicloalquilo (preferiblemente cicloalquilo de  $C_{5-7}$ , preferiblemente cicloalquilo de  $C_6$ ) y arilo, en la que los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente sustituidos, por ejemplo con grupos alquilo de  $C_{1-8}$ , halógeno y amina, y preferiblemente con alquilo de  $C_{1-8}$ , y cuando están sustituidos, puede haber uno o más grupos sustituyentes (preferiblemente un grupo sustituyente) en él o en cada grupo cicloalquilo y arilo;

10  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente de H, alquilo de  $C_{1-8}$  (preferiblemente alquilo de  $C_{1-4}$ , y preferiblemente metilo), y alquilo halogenado (en el que el halógeno es típicamente cloro o flúor (por ejemplo flúor), y en los que el alquilo halogenado es preferiblemente  $CF_3$ ); y x e y son independientemente 0 o 1.

En una realización,  $Z^1$  se selecciona de un enlace directo,  $-C(R^3)(R^4)-$ ,  $-C(R^3)(\text{arilo})-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ , un heterociclo divalente y  $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$ , o los dos anillos bencílicos de los restos benzoxazínicos pueden estar fusionados.

15 Cuando  $Z^1$  se selecciona de un heterociclo divalente, preferiblemente es 3,3-isobenzofuran-1(3h)-ona, es decir, en el que el compuesto de fórmula (VI) deriva de fenoltaleína.

20 Cuando  $Z^1$  se selecciona de  $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$ , entonces la cadena que enlaza los dos grupos benzoxazínicos puede comprender además, o puede estar interrumpida opcionalmente por, uno o más grupos arileno y/o uno o más grupos  $-C(R^7)(R^8)-$  (en el que  $R^7$  y  $R^8$  se seleccionan independientemente de los grupos definidos aquí anteriormente para  $R^3$ ), con la condición de que el o cada grupo metileno sustituido o no sustituido no esté adyacente a otro grupo metileno sustituido o no sustituido.

En una realización preferida, el grupo arileno es fenileno. En una realización, los grupos unidos al grupo fenileno se pueden configurar en posiciones para o meta unos con respecto a otros. En una realización preferida, el grupo arilo es fenilo.

25 El grupo  $Z_1$  puede ser lineal o no lineal, y es típicamente lineal. El grupo  $Z_1$  está enlazado preferiblemente al grupo bencilo de cada uno de los restos benzoxazínicos en la posición para con respecto al átomo de oxígeno de los restos benzoxazínicos, como se muestra en la fórmula (VI), y esta es la configuración isomérica preferida. Sin embargo, el grupo  $Z_1$  también se puede unir a las posiciones meta o la posición orto, en uno o en ambos de los grupos bencílicos en el compuesto de bis-benzoxazina. De este modo, el grupo  $Z_1$  se puede unir a los anillos bencílicos en una configuración para/para; para/meta; para/orto, meta/meta u orto/meta. En una realización, el componente de resina de benzoxazina termoendurecido (A) comprende una mezcla de isómeros, preferiblemente en la que la porción principal de la mezcla es el isómero para/para mostrado en la fórmula (VI), y preferiblemente éste está presente en al menos 75% en moles, preferiblemente al menos 90% en moles, y preferiblemente al menos 99% en moles, de la mezcla isomérica total.

35 En una realización preferida, la benzoxazina multifuncional se selecciona de compuestos en los que  $Z^1$  se selecciona de  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH_2-$  y 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona, es decir, derivados benzoxazínicos de bisfenol A, bisfenol F y fenoltaleína.

40 En otra realización, la benzoxazina multifuncional se selecciona de compuestos en los que  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente de arilo, preferiblemente fenilo. En una realización, el grupo arilo puede estar sustituido, preferiblemente en el que el sustituyente o sustituyentes se seleccionan de alquilo de  $C_{1-8}$ , y preferiblemente en el que hay un solo sustituyente presente en al menos un grupo arilo. Alquilo de  $C_{1-8}$  incluye cadenas alquílicas lineales y ramificadas. Preferiblemente,  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente de arilo no sustituido, preferiblemente fenilo no sustituido.

45 El anillo bencílico en cada grupo benzoxazínico de los compuestos de benzoxazina multifuncional definidos aquí puede estar sustituido independientemente en cada una de las tres posiciones disponibles de cada anillo, y típicamente cualquier sustituyente opcional está presente en la posición orto con respecto a la posición de unión del grupo  $Z^1$ . Preferiblemente, sin embargo, el anillo bencílico permanece sin sustituir.

#### Composición de resina curable y sus aplicaciones

50 La benzoxazina monofuncional sustituida descrita aquí, aislada o en una mezcla con una o más benzoxazinas multifuncionales se puede combinar con componentes adicionales para formar una composición de resina curable adecuada para la fabricación de películas resinosas (por ejemplo películas adhesivas, películas de preparación de la superficie) o materiales compuestos reforzados con fibras (por ejemplo, materiales preimpregnados). La adición de catalizadores es opcional, pero el uso de tales puede incrementar la velocidad de curado y/o reducir las temperaturas de curado. Los catalizadores adecuados para la composición de resina a base de benzoxazina incluyen, pero no se limitan a, ácidos de Lewis, tales como fenoles y sus derivados, ácidos fuertes, tales como

ácidos alquilénicos, tosilato de metilo, ésteres de cianato, ácido p-toluenosulfónico, 2-etil-4-metilimidazol (EMI), 2,4-di-terc-butilfenol,  $\text{BF}_3\text{O}(\text{Et})_2$ , acid adípico, ácidos orgánicos, pentacloruro de fósforo ( $\text{PCl}_5$ ).

5 Se pueden añadir agentes de refuerzo (o agentes reforzantes) para producir una matriz de resina reforzada adecuada para fabricar estructuras compuestas avanzadas. Los agentes de refuerzo adecuados incluyen, pero no se limitan a, agentes de refuerzo termoplásticos tales como polietersulfona (PES), copolímero de PES y polieteretersulfona (PEES) (por ejemplo KM 180 de Cytec Industries Inc.), elastómeros, incluyendo cauchos líquidos que tienen grupos reactivos, agentes de refuerzo en partículas tales como partículas termoplásticas, perlas de vidrio, partículas de caucho, y partículas de caucho de núcleo-corteza.

10 También se pueden incluir aditivos funcionales para influir una o más de las propiedades mecánicas, reológicas, eléctricas, ópticas, químicas, de resistencia a la llama y/o térmicas de la composición de resina curada o no curada. Los ejemplos de tales aditivos funcionales incluyen, pero no se limitan a, cargas, pigmentos colorantes, agentes de control de la reología, agentes de pegajosidad, aditivos conductores, pirorretardantes, protectores de la radiación ultravioleta (UV), y similares. Estos aditivos pueden tomar la forma de diversas geometrías, incluyendo, pero sin limitarse a, partículas, copos, varillas, y similares.

15 En una realización, la composición de resina curable contiene benzoxazina monofuncional sustituida en combinación con benzoxazina difuncional y benzoxazina trifuncional, y uno o más aditivos explicados anteriormente.

20 La composición de resina curable como se explica anteriormente se puede combinar con fibras de refuerzo para formar un material o estructura compuesta. Las fibras reforzantes pueden tomar la forma de triquitos, fibras cortas, fibras continuas, filamentos, masas de filamentos, haces, láminas, hojas, y sus combinaciones. Las fibras continuas pueden adoptar además cualesquiera de las configuraciones unidireccional, multidireccional, no tejida, tejida, tricotada, cosida, enrollada, y trenzada, así como también estructuras de estera con remolinos, estera de fieltro, y estera de fibras cortadas. La composición de las fibras se puede variar para lograr las propiedades requeridas para la estructura compuesta final. Los materiales de fibra ejemplares pueden incluir, pero sin limitarse a, vidrio, carbono, grafito, aramida, cuarzo, polietileno, poliéster, poli-p-fenilen-benzobisoxazol (PBO), boro, poliamida, grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio, y sus combinaciones.

25 Es posible, aunque no necesario, añadir un disolvente, por ejemplo un hidrocarburo halogenado o un alcohol, o una combinación de los mismos, para ayudar en el mezclamiento de los componentes. El disolvente y su proporción se escogen de manera que la mezcla de los componentes forma al menos una emulsión estable, preferiblemente una disolución monofásica estable. Después, el disolvente se elimina por evaporación para producir una composición de resina.

30 Para formar materiales compuestos, las fibras reforzantes se impregnan o infunden con la composición de resina curable usando técnicas de procesamiento convencionales tales como preimpregnación e infusión de resina. Tras la impregnación o infusión de resina, el curado se lleva a cabo a temperatura elevada hasta  $200^\circ\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $160^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , más preferiblemente a alrededor de  $170^\circ\text{C}$ - $190^\circ\text{C}$ , y con el uso de presión elevada para impedir efectos deformantes de los gases que escapan, o para impedir la formación de espacios vacíos, adecuadamente a una presión de hasta 10 bares, preferiblemente en el intervalo de 3 a 7 bares absolutos. Adecuadamente, la temperatura del curado se logra calentando hasta  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , por ejemplo  $2^\circ\text{C}$  a  $3^\circ\text{C}/\text{min.}$ , y se mantiene durante el periodo requerido de hasta 9 horas, preferiblemente hasta 6 horas, por ejemplo 3 a 4 horas. La presión se libera, y la temperatura se reduce enfriando hasta  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , por ejemplo hasta  $3^\circ\text{C}/\text{min.}$  Se puede llevar a cabo el post-curado a temperaturas en el intervalo de  $190^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , a presión atmosférica, empleando velocidades de calentamiento adecuadas, para mejorar la temperatura de transición vítrea del producto, o de otro modo.

35 Para fabricar materiales preimpregnados, se puede formar una película de resina a partir de la composición de resina curable mediante, por ejemplo, moldeo por compresión, extrusión, moldeo por fusión o moldeo en cinta, seguido de la laminación de tal película a una o a ambas superficies opuestas de una capa de fibras de refuerzo en forma de, por ejemplo, una estera no tejida de fibras relativamente cortas, un tejido tejido de fibras continuas, o una capa de fibras alineadas unilateralmente (es decir, fibras alineadas a lo largo de la misma dirección), a temperatura y presión suficientes para hacer que la película de resina fluya e impregne las fibras. Como alternativa, el material preimpregnado se puede fabricar proporcionando la composición de resina curable en forma líquida, y haciendo pasar la capa de fibras a través de la composición de resina líquida para infundir la capa de fibras con la composición curable caliente, y eliminar la resina en exceso de la capa fibrosa infundida. La presencia de benzoxazina monofuncional sustituida da como resultado materiales preimpregnados con pegajosidad y caída mejoradas en comparación con aquellos formados a partir de la misma composición de resina sin tal benzoxazina monofuncional sustituida.

40 Para fabricar una parte compuesta a partir de materiales preimpregnados, se depositan capas de fibras reforzantes impregnadas sobre una herramienta, y se laminan juntas por calor y presión, por ejemplo mediante moldeo en autoclave, a vacío o por compresión, o mediante rodillos calientes, a una temperatura por encima de la temperatura de curado de la composición de resina, o, si el curado ya ha tenido lugar, por encima de la temperatura de transición vítrea de la resina, típicamente al menos  $180^\circ\text{C}$  y hasta  $200^\circ\text{C}$ , y a una presión en particular en exceso de 1 bar, preferiblemente en el intervalo de 1-10 bares.

El estratificado de múltiples capas resultantes puede ser anisotrópico, en el que las fibras son continuas y unidireccionales, orientadas esencialmente paralelas entre sí, o cuasiisotrópico, en el que las fibras en una capa están orientadas en un ángulo de, por ejemplo, 45°, 30°, 60° o 90°, con respecto a aquellas en las capas por encima y por debajo. También se pueden proporcionar orientaciones intermedias entre la anisotrópica y la cuasiisotrópica, y sus combinaciones. Los tejidos tejidos son un ejemplo de cuasiisotrópico, o son intermedios entre anisotrópico y cuasiisotrópico. El estratificado adecuado contiene al menos 4, preferiblemente al menos 8 capas. El número de capas depende de la aplicación para el estratificado, por ejemplo la resistencia requerida, y los estratificados que contienen 32 o incluso más, por ejemplo varios centenares de capas, pueden ser deseables para formar partes compuestas grandes. Se pueden proporcionar hojas de refuerzo o partículas de refuerzo en las regiones interlaminares entre capas.

Para fabricar una parte compuesta mediante infusión de resina, por ejemplo mediante los procesos de RTM o VaRTM, la primera etapa es formar una preforma de fibras secas en la forma de la parte estructural deseada. La preforma incluye generalmente un número de capas u hojas de tejido hechos de fibras de refuerzo secas que imparten las propiedades reforzantes deseadas a una parte compuesta resultante. Después de que se ha formado la preforma de fibras, la preforma se coloca en un molde. La composición de resina curable se inyecta/infunde directamente en la preforma de fibras, y entonces la preforma infundida con la resina se cura.

### EJEMPLOS

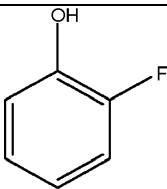
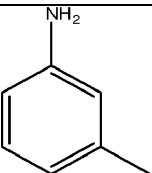
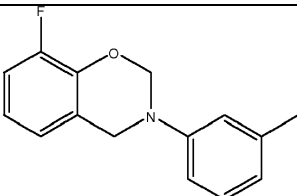
#### Ejemplo 1

Las benzoxazinas monofuncionales líquidas se prepararon mediante el siguiente método:

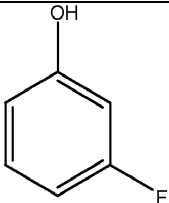
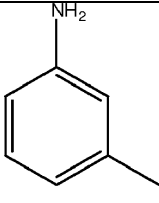
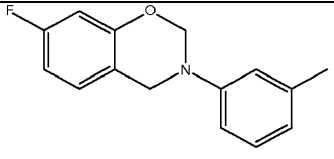
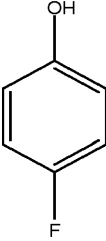
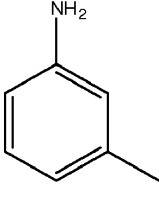
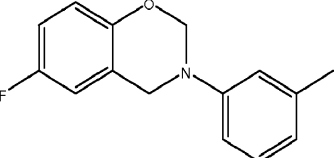
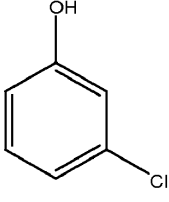
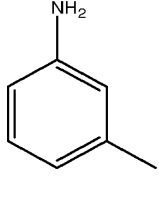
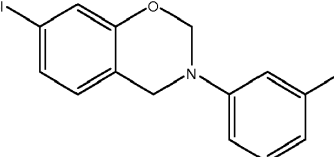
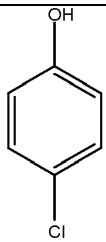
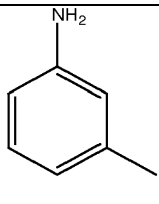
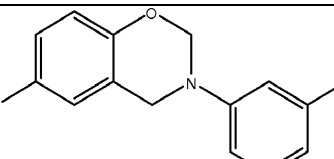
- 20 1. Se pesaron 18,68 g de fenol, 20,94 g de amina y 20,76 g de paraformaldehído, y entonces se mezclaron en un tarro de vidrio a temperatura ambiente (~20,0°C) durante 20 minutos.
2. El material mezclado se agitó mientras el tarro de vidrio se colocaba en un baño de aceite colocado hasta 115°C durante 40 minutos.
- 25 3. Se incrementó la temperatura del baño de aceite hasta 120°C, y el mezclamiento se continuó durante otros 20 minutos.
4. El tarro de vidrio se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar durante aproximadamente 5 minutos. El material mezclado se añadió entonces lentamente a 10 ml de éter dietílico mientras se agitaba. Esta mezcla se agitó entonces durante otros 20 minutos a temperatura ambiente (~20,0°C).
- 30 5. Una vez agitada, la mezcla de benzoxazina-éter se lavó 3 veces con disolución de NaOH 2,0M en agua, en porciones de 100 ml, en un embudo de separación.
6. Se llevó a cabo un lavado adicional con agua para neutralizar el pH (pH 7) tras la adición del NaOH.
7. Esta mezcla se dejó toda la noche, y entonces se añadió un agente secante de sulfato de magnesio a la mezcla y se secó durante 4 horas.
8. El éter residual se eliminó en un evaporador giratorio a vacío durante 15 minutos a 50°C.
- 35 9. El producto final se secó a vacío a 60°C en un horno de vacío durante 2 horas.

La Tabla 1 describe cinco benzoxazinas monofuncionales sustituidas que se prepararon mediante este método usando los agentes reaccionantes fenol y amina.

TABLA 1

Muestra	Fenol	Amina	Benzoxazina	Producto
1				Líquido



2				Líquido
3				Líquido
4				Líquido
5				Líquido

Las muestras curadas se prepararon mezclando benzoxazina monofuncional líquida con benzoxazina de bisfenol-A (una benzoxazina difuncional) de Huntsman Specialty Chemicals a diversas relaciones en peso de benzoxazina de bisfenol-A:benzoxazina monofuncional. Se llevó a cabo el siguiente método experimental:

- 5
  1. Se desgasificaron por separado benzoxazina monofuncional y benzoxazina de bisfenol-A en un horno de vacío a 110°C durante 90 minutos.
  2. Se añadieron 1,5 g de la benzoxazina desgasificada y 18,5 g de la benzoxazina de bisfenol-A desgasificada a un tarro de vidrio de 250 ml.
- 10
  3. El tarro se sumergió en un baño de aceite calentado a 90°C durante 30 minutos, y entonces la mezcla de materiales se agitó a 90°C durante 45 minutos.
  4. La mezcla se retiró del baño de aceite y se vertió en platos de aluminio.
  5. Los platos de las benzoxazinas mezcladas se desgasificaron en un horno de vacío a 110°C durante 90 minutos.

15 Las mezclas de benzoxazinas desgasificadas se curaron usando el siguiente ciclo de curado: 25°C a 180°C a 1°C/min., se mantuvieron durante 2 horas, 180°C a 200°C a 1°C/min., se mantuvieron durante 2 horas, 200°C a 25°C a 2°C/min.

20 Se encontró que cuando las benzoxazinas monofuncionales sustituidas (descritas en la Tabla 1) se mezclaron con benzoxazina de bisfenol A, las muestras curadas fueron estables con concentraciones crecientes de benzoxazina monofuncional sustituida. Como ilustración, la FIG. 1 muestra muestras curadas basadas en mezclas de benzoxazina de bisfenol A y 3-fluorofenol, benzoxazina de m-toluidina (Estructura 2 en la Tabla 1) a diferentes relaciones en peso de benzoxazina de bisfenol-A:benzoxazina fluorada.

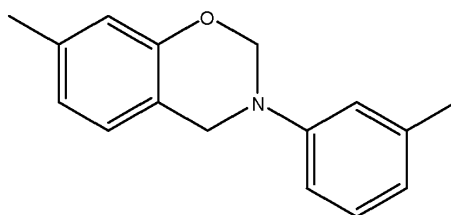
Se llevó a cabo una investigación para analizar la reactividad de los compuestos de benzoxazina monofuncional halogenada preparados descritos en la Tabla 1 y compararlos con la benzoxazina de bisfenol-A estándar, usando el método de Model Free Kinetics (MFK)-Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Este método de MFK se basa en la

5 suposición de que la energía de activación,  $E_a$ , depende de la conversión ( $\alpha$ ). A una conversión particular, la energía de activación,  $E_a$ , es independiente de la velocidad de calentamiento. La FIG. 2 muestra la curva de DSC de benzoxazina de bisfenol-A. La FIG. 3A muestra las curvas de DSC para benzoxazinas fluoradas, y la FIG. 3B muestra las curvas de DSC para benzoxazinas cloradas. A partir de las FIGS. 2, 3A y 3B, se puede observar que el efecto del grupo halógeno sobre la reactividad es más grande cuando está en la posición *meta* con respecto al oxígeno.

## Ejemplo 2

### Comparación

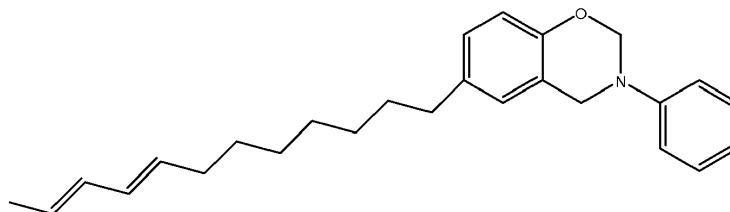
10 Para comparación, se formó una benzoxazina líquida alquilada, que no contiene un grupo extractor de electrones, a partir de *m*-cresol, *m*-toluidina y paraformaldehído usando el método descrito en el Ejemplo 1. La benzoxazina líquida alquilada tiene la siguiente estructura:



15 La FIG. 4 muestra la curva de energía de activación de DSC y la tabla de reactividad generada para esta benzoxazina líquida alquilada. A partir de la FIG. 4, se observa una mayor energía de activación y una menor velocidad de conversión en comparación con los datos mostrados en las FIGS. 3A-3B para las benzoxazinas líquidas halogenadas.

20 Se formaron mezclas de benzoxazina líquida alquilada y benzoxazina de bisfenol-A en base a una relación en peso de benzoxazina de bisfenol-A:benzoxazina líquida alquilada de 95:5, 90:10, 80:20, y 50:50. Las mezclas se curaron entonces según el ciclo de curado descrito en el Ejemplo 1. Las mezclas curadas se muestran en la FIG. 5. La FIG. 5 muestra que el nivel de estabilidad de la benzoxazina líquida alquilada cuando se cura con benzoxazina de bisfenol-A disminuye al incrementar la cantidad de benzoxazina alquilada.

También para comparación, se analizó una benzoxazina líquida comercialmente disponible, RD2009-008 de Huntsman, que tiene la siguiente estructura:



25 usando el método de MFK-DSC. La FIG. 6 muestra la curva de energía de activación de DSC y la tabla de reactividad para RD2009-008. A partir de la FIG. 6, nuevamente se observa una mayor energía de activación y una menor velocidad de conversión en comparación con los datos mostrados en las FIGS. 3A-3B para las benzoxazinas líquidas halogenadas.

30 Se preparó una mezcla de 68% de benzoxazina de bisfenol-A y 32% de RD2009-008, y se curó según el ciclo de curado descrito en el Ejemplo 1. En la FIG. 7 se muestra una imagen de la resina curada. La FIG. 7 muestra que el nivel de estabilidad del material de RD2009-008, cuando se cura con benzoxazina de bisfenol-A, también disminuyó.

35 La FIG. 8 muestra las curvas del análisis termogravimétrico (TGA) para RD2009-008, benzoxazina líquida alquilada y benzoxazina líquida fluorada (Ejemplo 1, Estructura 2). A partir de la FIG. 8, se puede observar que la estabilidad de tanto la benzoxazina RD2009-008 comercial como la benzoxazina líquida alquilada muestra mayor pérdida de peso en TGA que aquella para la benzoxazina líquida fluorada. Esto se corresponde bien con la mayor estabilidad mostrada en las imágenes ópticas de la FIG. 1 para mezclas de benzoxazinas fluoradas.

Cuando se curan, las benzoxazinas líquidas halogenadas también mostraron un mayor comportamiento ( $T_g$ , módulo de torsión) que la benzoxazina RD2009-008 mezclada con benzoxazina de bisfenol-A; véase la Tabla 2.

TABLA 2

Formulación	DMTA tan delta T <sub>g</sub> (°C)	Módulo de torsión a 30°C (GPa)
benzoxazina de Bis-A	184	1,71
benzoxazina de Bis-A 68:32 benzoxazina fluorada	189	1,72
benzoxazina de Bis-A 68:32 benzoxazina clorada	177	1,69
benzoxazina de Bis-A 68:32 benzoxazina líquida RD2009-008	142	1,26

### Ejemplo 3

Ensayo de pegajosidad

- 5 Se prepararon muestras a base de mezcla de benzoxazina de Bis-A/epoxi, mezcla de benzoxazina de Bis-A/benzoxazina líquida fluorada, mezcla de benzoxazina de Bis-A/benzoxazina líquida clorada, y se desgasificaron en un horno de vacío a 110°C. Al retirarlas, se dejaron enfriar hasta 80°C, en cuyo momento se llevó a cabo un ensayo de pegajosidad del pulgar (se colocó el pulgar sobre la muestra) a medida que el material se enfrió hasta 25°C. Como control, la benzoxazina de bisfenol-A pura también se sometió a las mismas condiciones de desgasificación y al mismo ensayo de pegajosidad del pulgar. La Tabla 3 muestra los datos recogidos para las muestras ensayadas.

TABLA 3

Componentes (% en peso)	Comienzo de T <sub>g</sub> no curada (°C)	Punto medio de T <sub>g</sub> no curada (°C)	Temp. mínima a la que se presenta la pegajosidad (°C)
benzoxazina de Bis-A (100%)	43.97	45.69	>80
benzoxazina de Bis-A (68%), epoxi CY179 (21%), 4,4'-tiodifenol (11%)	46.15	58.78	>80
benzoxazina de Bis-A (68%) benzoxazina líquida fluorada (32%)	13.90	23.15	45
benzoxazina de Bis-A (68%) benzoxazina líquida clorada (32%)	12.86	18.29	45

- 15 Como se puede observar a partir de la Tabla 3, la T<sub>g</sub> no curada de los sistemas de benzoxazinas halogenadas es menor que la de la benzoxazina de bisfenol-A pura y que la de la mezcla de benzoxazina de bisfenol-A/epoxi. Esta reducción en la T<sub>g</sub> no curada está relacionada con la maleabilidad de la muestra no curada. Para que un material a base de benzoxazina no curado posea buenas características de caída, la T<sub>g</sub> no curada debería ser aproximadamente o estar por debajo de la temperatura ambiente.

- 20 El ensayo de pegajosidad en los sistemas de benzoxazinas halogenadas ha mostrado un incremento en la pegajosidad cuando las benzoxazinas líquidas halogenadas se mezclaron con benzoxazina de bisfenol-A en comparación con benzoxazina de bisfenol-A pura o con la mezcla comercial de benzoxazina de bisfenol-A/epoxi de Huntsman. El incremento en la pegajosidad y maleabilidad mostrado por las mezclas de benzoxazinas fluoradas y cloradas debería permitir una procesabilidad más fácil.

### Ejemplo 4

- 25 Se prepararon tres muestras a base de 100% de benzoxazina de bisfenol-A, una mezcla de benzoxazina de bisfenol-A y 3-fluorobenzoxazina en una relación en peso de 80:20, y la misma mezcla en una relación en peso de 50:50. Las muestras se calentaron entonces hasta 300°C. La FIG. 9 muestra que hay un incremento en la estabilidad térmica a temperatura elevada como resultado de añadir la benzoxazina líquida fluorada. En la FIG. 9, la imagen superior (a) es la imagen para 100% de benzoxazina de bisfenol-A, la imagen central (b) es para 80:20 de benzoxazina de bisfenol-A:3-fluorobenzoxazina, y la imagen inferior (c) es para 50:50 de benzoxazina de bisfenol-A:3-fluorobenzoxazina.

Los beneficios descritos anteriormente se han observado sin comprometer el comportamiento termomecánico del sistema benzoxazínico. Se prepararon muestras curadas a base de benzoxazina de bisfenol-A pura y mezclas de

benzoxazina de bisfenol-A y 3-fluorobenzoxazina (benzoxazina líquida fluorada) en diferentes proporciones.

TABLA 4

benzoxazina de Bis-A (%)	3-Fluoro benzoxazina (%)	T <sub>g</sub> del punto medio de DSC (°C)	DMTA Tan delta T <sub>g</sub> (°C)	Módulo de torsión (GPa)	Módulo de flexión (GPa)
100	0	169	184	1,71	5,36
95	5	169	184	1,83	-
90	10	170	185	1,75	-
80	20	166	186	1,75	-
68	32	167	189	1,69	5,28
50	50	165	184	1,83	-

5 La Tabla 4 muestra que las muestras curadas de mezclas de benzoxazina de bisfenol-A/3-fluorobenzoxazina retienen una T<sub>g</sub> similar y un módulo de torsión similar en comparación con la benzoxazina de bisfenol-A pura. La mezcla de 68%/32% también muestra un módulo de flexión que es comparable al de la benzoxazina de bisfenol A pura.

En los Ejemplos anteriores, las medidas del módulo de flexión se llevaron a cabo mediante Intertek MSG según el método 790-01 de ASTM (procedimiento A) y las siguientes condiciones:

- 10
- Instron 5544 (T21)
  - Celda de carga 2kN serie 53033
  - Velocidad del ensayo 0,01 mm/mm/min.
  - Extensómetro Serie B
  - Micrómetro R97
- 15
- Condiciones 23°C ± 2°C r/h 50% ± 5%
  - Controladores del peso de la celda de carga n<sup>os</sup> 1 y 2 (20N) = 40,03N

20 La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y el módulo de torsión de las muestras de resina curadas se midieron mediante Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA). Los experimentos se llevaron a cabo en un aparato ARES LS 2K/2K FRT en el modo de sollicitud de torsión rectangular y el método de Ensayo de Rampa de Temperatura Dinámico, cumpliendo con las siguientes condiciones experimentales: las medidas del Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA) de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y del módulo de torsión del sistema de resina curado se obtuvieron en un aparato ARES LS 2K/2K FRT en modo de sollicitud de torsión rectangular y el método de ensayo de rampa de temperatura dinámico, cumpliendo con las siguientes condiciones experimentales:

- frecuencia = 0,1 Hz
- 25
- deformación = 0,1%
  - rampa de calentamiento = 3°C/min.

Las muestras de ensayo estaban en forma de barras rectangulares (40 x 1,4 x 4 mm), se secaron antes del análisis. Las medidas de T<sub>g</sub> se registraron en el pico de tan delta, mientras que los valores del módulo se registraron a 30°C y T<sub>g</sub> + 40°C.

30

**REIVINDICACIONES**

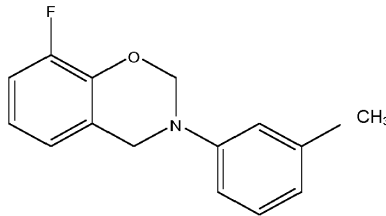
1. Una mezcla de benzoxazinas que comprende:

al menos un compuesto de benzoxazina multifuncional, y

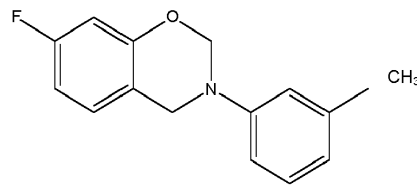
al menos un compuesto de benzoxazina multifuncional sustituida, que está en forma líquida a temperatura ambiente (20°C-25°C), seleccionado de las siguientes estructuras:

5

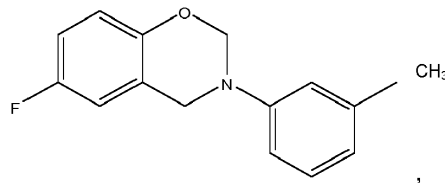
(1)



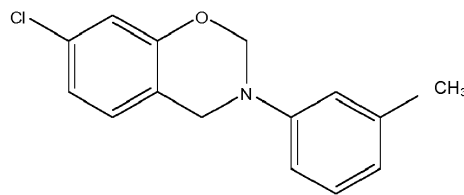
(2)



(3)



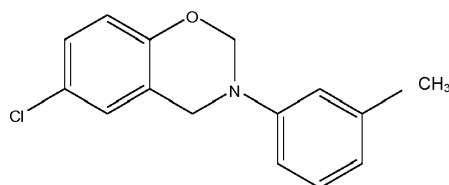
(4)



10

o

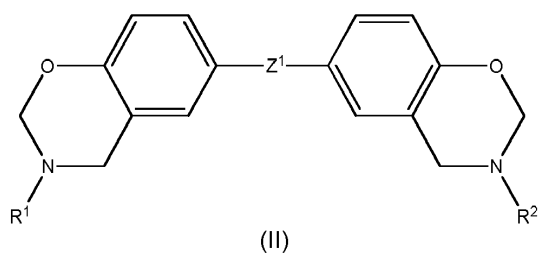
(5)



2. La mezcla de benzoxazinas de cualquier reivindicación anterior, en la que la relación en peso de benzoxazina multifuncional a benzoxazina monofuncional sustituida está en el intervalo de 99,9:0,1 a 50:50.

3. La mezcla de benzoxazinas de cualquier reivindicación anterior, en la que el compuesto de benzoxazina multifuncional es una benzoxazina difuncional.

4. La mezcla de benzoxazinas de cualquier reivindicación anterior, en la que el compuesto de benzoxazina multifuncional es un compuesto de Fórmula (II):



en la que:

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

$R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente de alquilo, cicloalquilo y arilo;

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente de H, alquilo de  $C_{1-8}$  y alquilo halogenado;

x e y son independientemente 0 o 1.

10 5. La mezcla de benzoxazinas de la reivindicación 4, en la que  $Z^1$  se selecciona de  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH_2-$  y 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona.

6. Una composición de resina curable, que comprende:

la mezcla de benzoxazinas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;

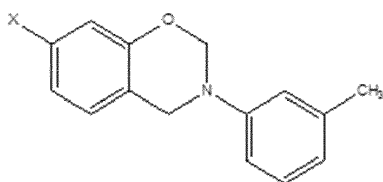
al menos un agente de refuerzo termoplástico o elastomérico;

15 en el que la composición de resina es curable a una temperatura en el intervalo de 180°C-200°C sin degradación.

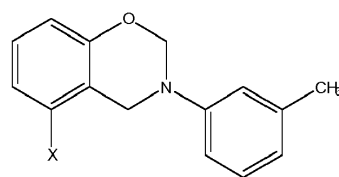
7. La composición de resina curable de la reivindicación 6, que comprende además:

un catalizador para activar el curado de la mezcla de benzoxazinas.

20 8. La mezcla de benzoxazinas de la reivindicación 1, en la que el compuesto monofuncional sustituido es la estructura (B), y la composición comprende además un isómero de estructura (B), que se representa mediante la estructura (C):



(B)



(C)

en las que X es flúor (F) o cloro (Cl), y es el mismo para ambas estructuras (B) y (D).

9. La composición de resina curable de la reivindicación 6 o 7, a la que no se ha añadido ningún disolvente.

25 10. Un material compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una composición de resina que comprende la mezcla de benzoxazinas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

11. Un método para fabricar una parte compuesta, que comprende:

proporcionar una preforma de fibras secas compuesta de una pluralidad de capas de fibras de refuerzo;

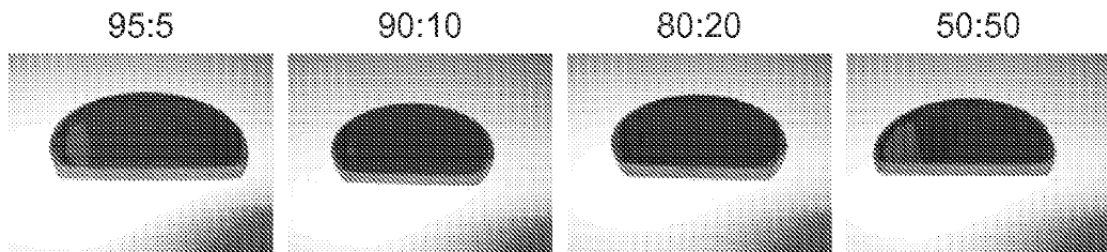
infundir dicha preforma de fibras secas con una composición de resina termoendurecible que comprende la mezcla de benzoxazinas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y

30 curar la preforma de fibras infundida.

12. Un método para fabricar un material preimpregnado, que comprende:

proporcionar una capa de fibras de refuerzo; y

impregnar dicha capa con una composición de resina termoendurecible que comprende la mezcla de benzoxazinas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.



Mezclas de benzoxazinas líquidas fluoradas

FIG. 1



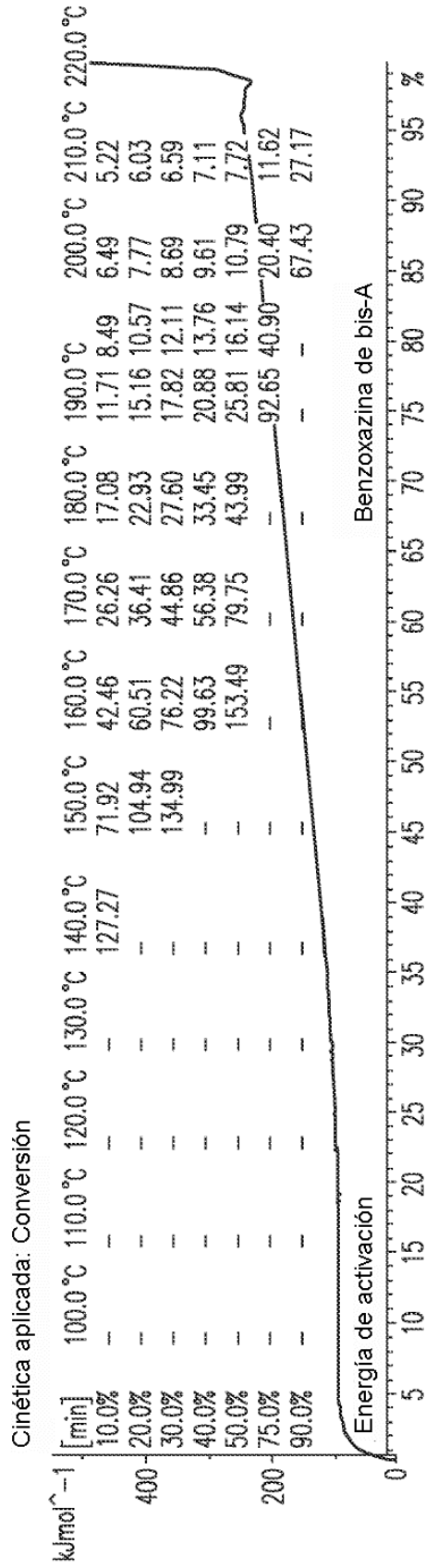


FIG.2

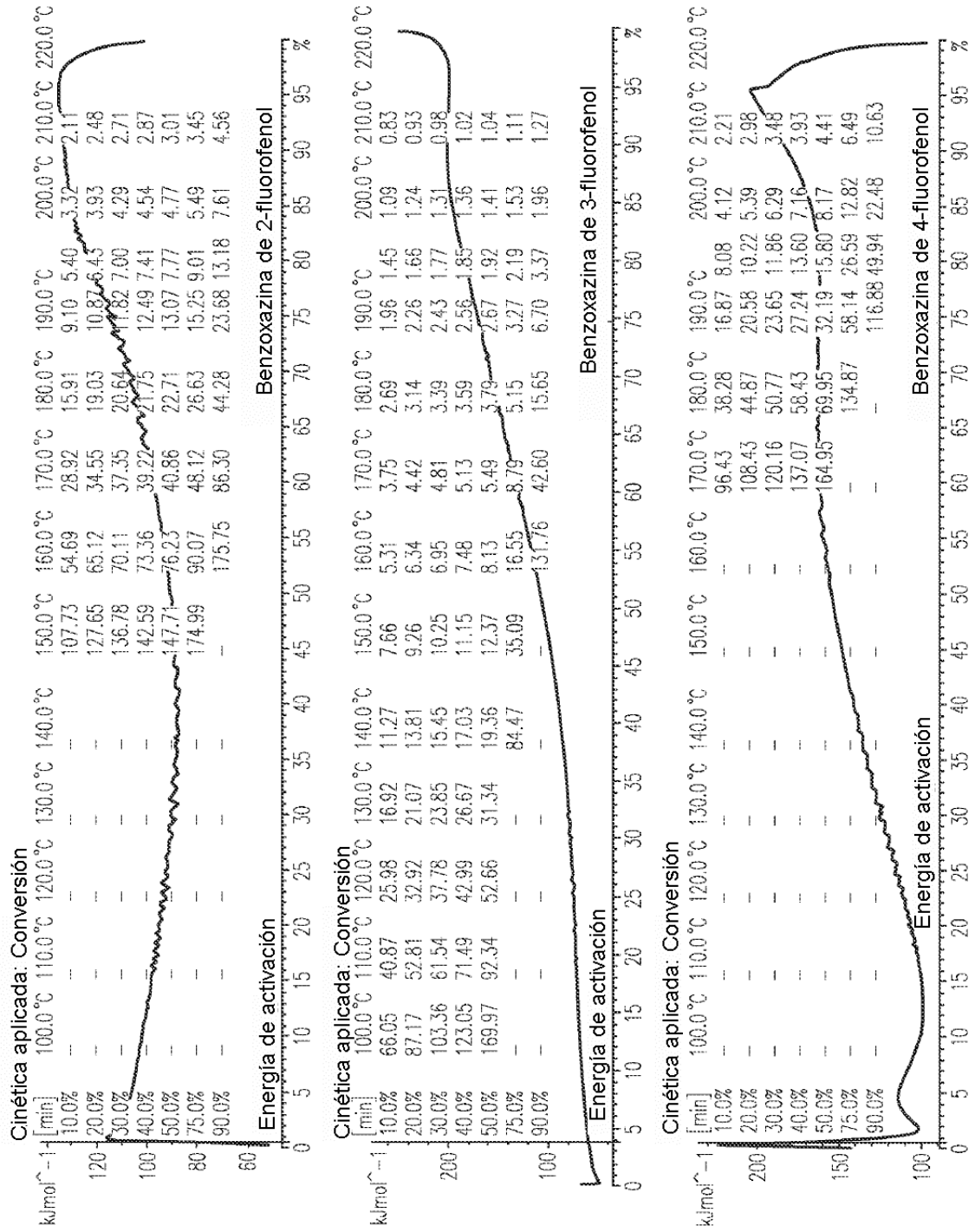


FIG.3A

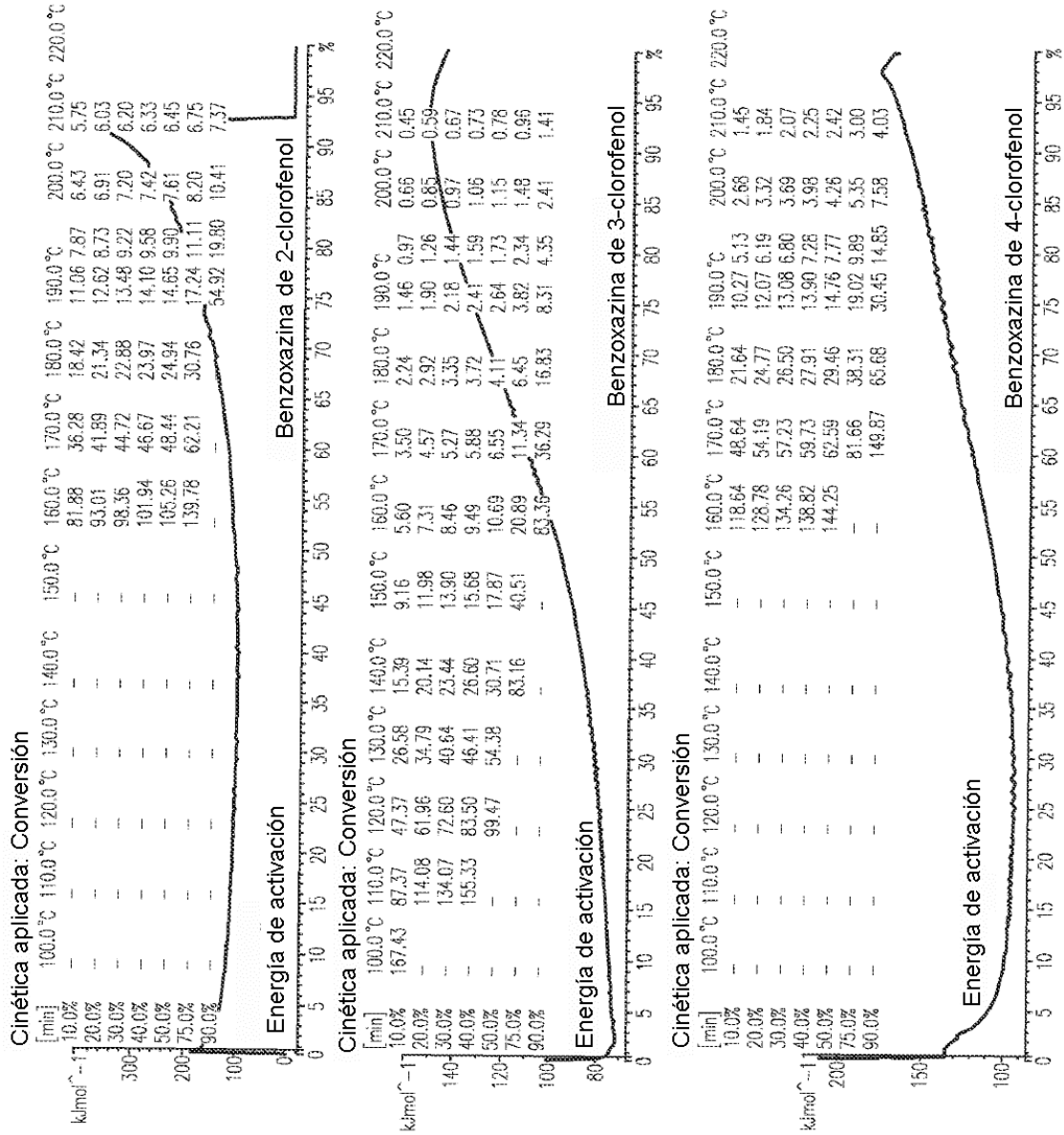


FIG.3B

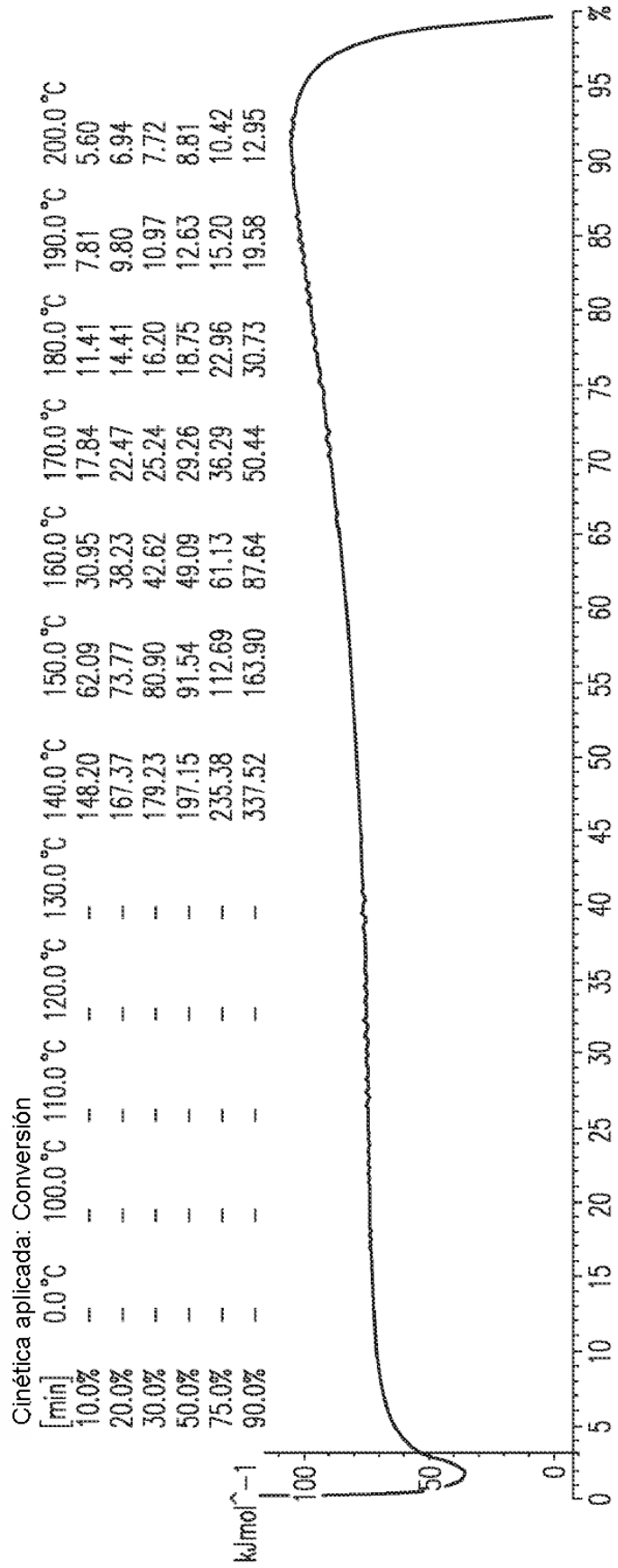
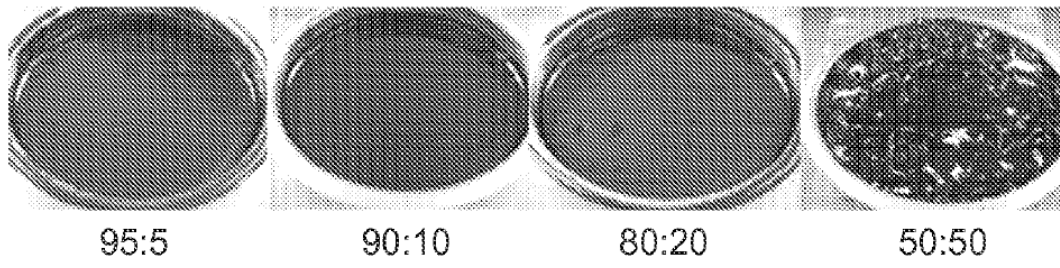


FIG.4



Mezclas de benzoxazinas líquidas alquiladas

**FIG.5**

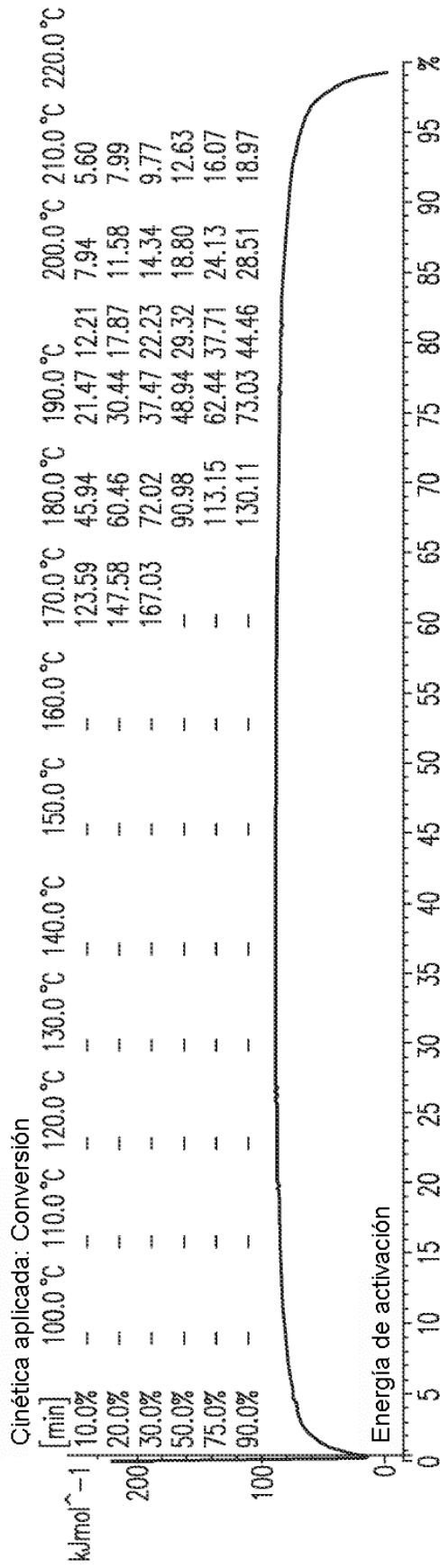
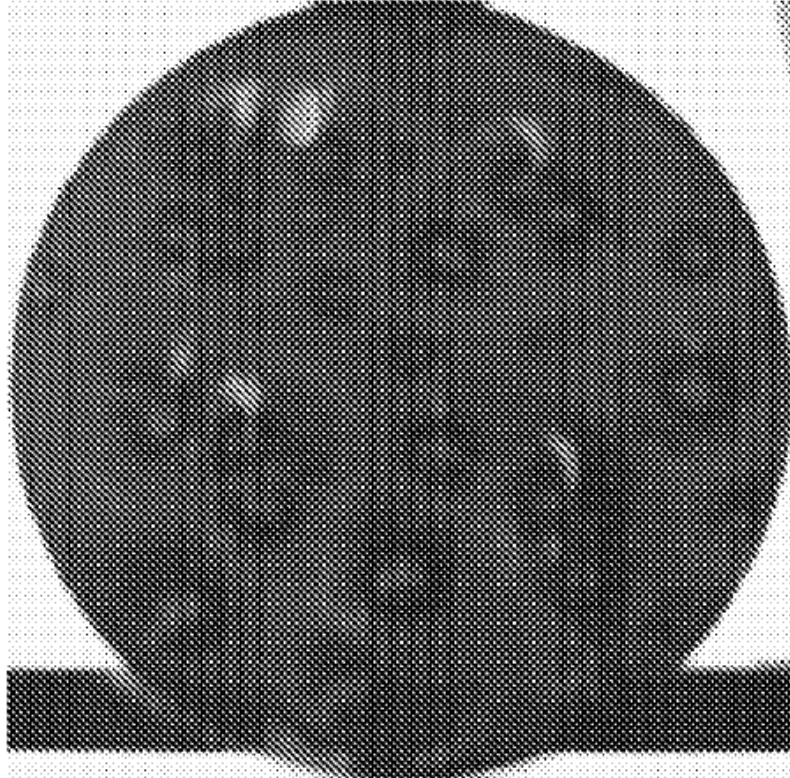


FIG.6



**FIG. 7**

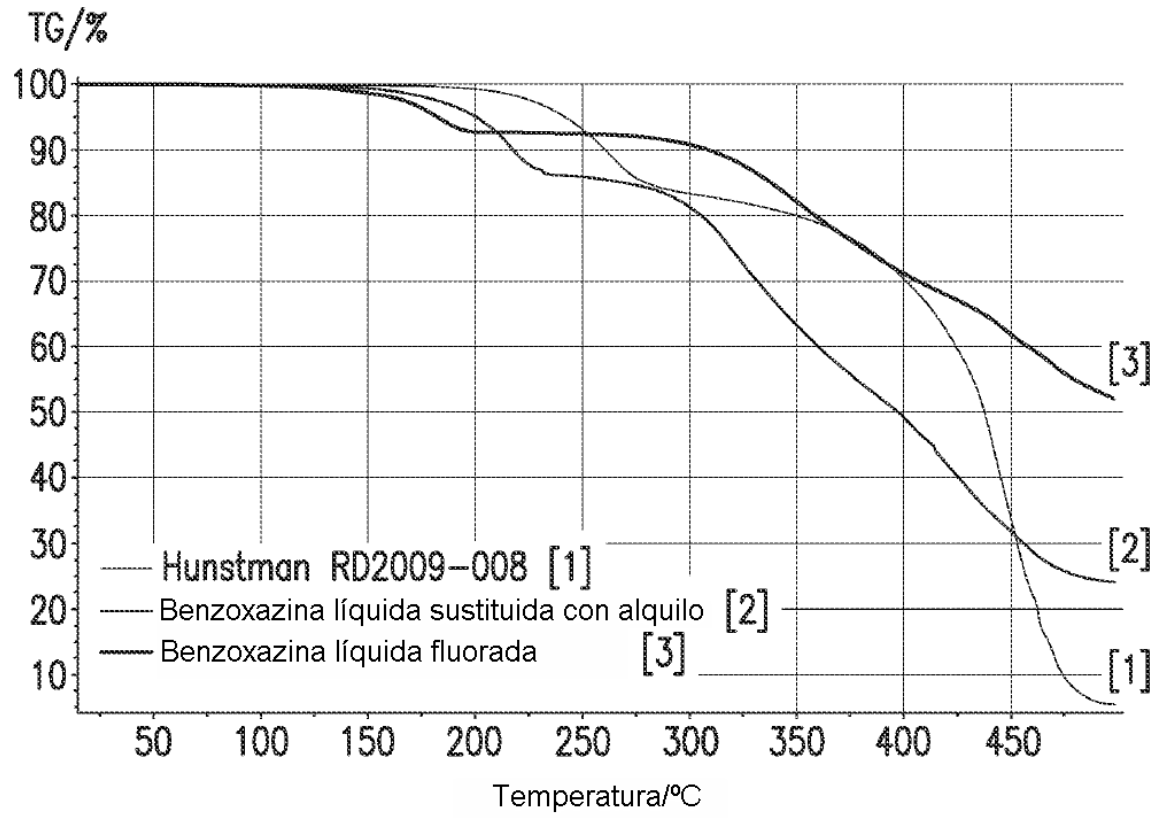


FIG.8



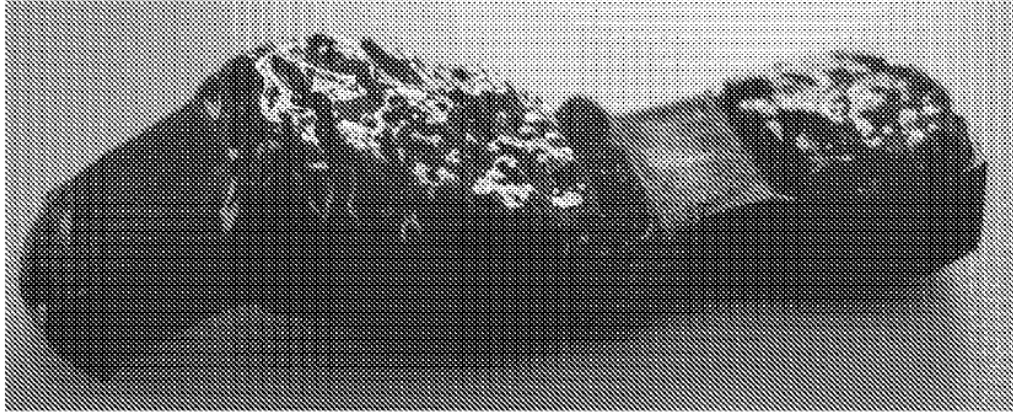


FIG. 9A

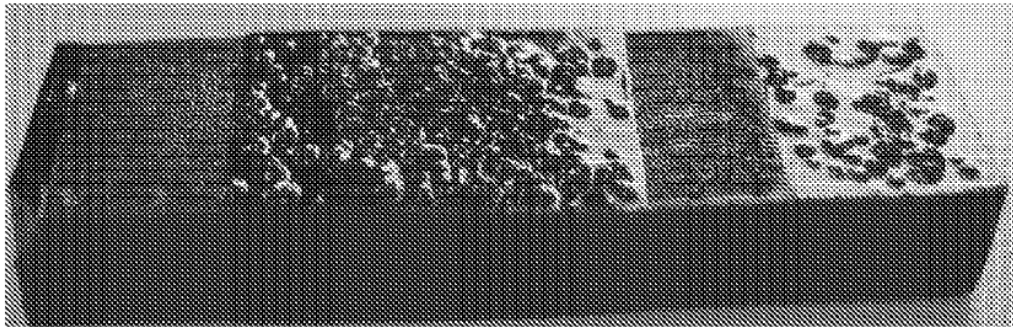


FIG. 9B

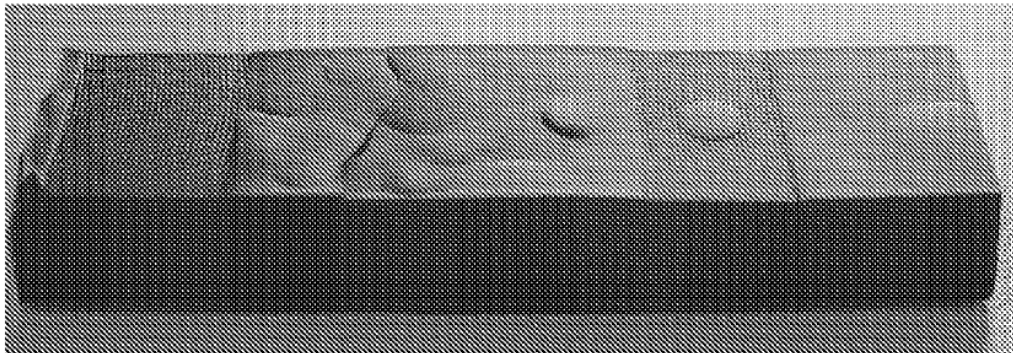


FIG. 9C