



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 662 370

(51) Int. CI.:

C08G 77/54 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 29.05.2012 PCT/EP2012/060046

(87) Fecha y número de publicación internacional: 06.12.2012 WO12163913

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 29.05.2012 E 12723715 (4)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 20.12.2017 EP 2714774

(54) Título: Resinas a base de cianato con viscosidad reducida así como durómeros producidos a partir de las mismas con una resistencia al impacto mejorada

(30) Prioridad:

27.05.2011 DE 102011050675

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 06.04.2018 (73) Titular/es:

FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. (100.0%) Hansastrasse 27C 80686 München, DE

(72) Inventor/es:

BAUER, MONIKA y UHLIG, CHRISTOPH

74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

DESCRIPCIÓN

Resinas a base de cianato con viscosidad reducida así como plásticos termoestables producidos a partir de las mismas con una resistencia al impacto mejorada.

La presente invención se refiere a prepolímeros, en particular a resinas o resinas de cianato constituidas por por lo menos un cianato y/o por lo menos un prepolímero del mismo y por lo menos un siloxano dispersado en el mismo como agente de endurecimiento.

Las resinas de cianato se utilizan, entre otras aplicaciones, como agentes de impregnación para textiles y estructuras en sándwich (en particular estructuras en panal) o textiles que se utilizan, por ejemplo, en la construcción aeronáutica. Los materiales así impregnados poseen una resistencia adecuada para estas aplicaciones y son comparativamente difícilmente inflamables.

5

30

50

55

60

65

- Para asegurar una buena procesabilidad de las resinas, estas pueden contener adicionalmente, opcionalmente, modificadores de la reología. Dichos modificadores u otros materiales de carga también pueden ser deseables para mejorar la adherencia, la dureza, la tenacidad, la resistencia al impacto, la hidrofilicidad/hidrofobicidad o similares. Estos modificadores de las resinas de cianato no deben afectar simultáneamente de forma negativa, a este respecto, a las buenas propiedades ignífugas de las resinas de cianato (tasa de liberación de calor reducida, densidad del humo reducida, un contenido reducido de gases tóxicos en caso de incendio). En particular, las propiedades de fluidez de la resina pueden ajustarse, opcionalmente, mediante los mismos de forma que el endurecimiento térmico (por ejemplo en una prensa) dé como resultado superficies de los productos excelentes.
- Las resinas conocidas presentan una resistencia térmica reducida debido a la utilización de compuestos de caucho con las resinas de cianato, utilizándose los compuestos de caucho para ajustar la resistencia a la rotura.

Un objeto de la presente invención es proporcionar resinas o resinas de cianato que antes del endurecimiento presenten una viscosidad relativamente reducida, de forma que sean adecuadas, en particular, para su utilización en procedimientos tales como procedimientos de infusión y de pultrusión, y que después del endurecimiento presenten una resistencia al impacto o una resistencia a la rotura o una tenacidad de rotura mejorada y, a este respecto, ayuden a lograr, favorablemente, la estabilidad dimensional térmica de un plástico termoestable producido a partir de las mismas.

Este objetivo se logra con el objeto de la reivindicación principal, refiriéndose las reivindicaciones dependientes e independientes a formas de realización preferidas de la invención. Las características de las diferentes formas de realización pueden combinarse entre sí.

Para este fin se proporciona una resina o una resina de cianato que se obtiene mezclando por lo menos un cianato (es decir, uno o varios) preferentemente difuncional, oligofuncional y/o polifuncional y por lo menos un siloxano (es decir, uno o varios) y/o por lo menos un compuesto que contiene siloxano. Como alternativa o adicionalmente al cianato mencionado puede añadirse por lo menos un prepolímero (es decir, uno o varios) al siloxano, para obtener la resina de cianato según la invención. Este prepolímero se denomina a continuación también prepolímero educto.

45 Opcionalmente, el cianato y/o el prepolímero educto pueden combinarse con por lo menos un componente copolimerizable adicional, que es o contiene, favorablemente, un silazano monomérico, oligomérico o polimérico.

Por "prepolímero", "resina" y "resina prepolimerizada" se debe entender en el marco de la divulgación, de igual manera, un polímero de adición reticulado hasta por debajo del punto de gel obtenido a partir de las respectivas sustancias de partida mencionadas o utilizando las mismas.

La proporción del siloxano o del compuesto que contiene siloxano deberá ser del 0,5 al 50% en peso, con respecto al peso total de la resina de cianato según la invención. Preferentemente es del 2 al 15% en peso. El siloxano o el compuesto que contiene siloxano, según una forma de realización favorable, está dispersado. Tiene preferentemente una viscosidad de 0,65 a 2.000.000, preferentemente de 10 a 100.000, de forma particularmente preferida de 100 a 10.000 mPas.

Preferentemente el siloxano o el compuesto que contiene siloxano está contenido en la resina de cianato homogéneamente en un modo finamente distribuido en forma de gotas de poliorganosiloxano con un diámetro de preferentemente 0,001 a 4 μ m, de forma preferida de 0,01 a 0,8 μ m, de forma muy particularmente preferida de 0,02 a 0,4 μ m.

Cuando el siloxano es un organopolisiloxano, se trata en particular de un polímero de la fórmula general (R3SiO1/2)w(R2SiO2/2)x. (RSiO3/2)y. (SiO4/2)z con w = 0 al 20% en moles, x = 80 al 99,59% en moles, y = 0,5 al 10% en moles, z = 0 al 10% en moles, en la que R representa preferentemente restos alqu(en)ilo, arilo o alcoxi, preferentemente metilo o etilo o, en particular en los grupos terminales, metoxi o etoxi, o se trata de una

mezcla de dichos polímeros. De la fórmula se deduce que estos poliorganosiloxanos presentan estructuras lineales y no poseen ningún grupo terminal reactivo tal como grupos hidroxilo. Se prefieren grupos terminales de trialquilsililo, en particular grupos terminales de trimetilsililo. Preferentemente el peso molecular promedio del siloxano es relativamente reducido, para lograr de esta forma las propiedades deseadas. La viscosidad se encuentra de forma adecuada en el intervalo comprendido entre 50 y 10.000 mPas, en particular entre 150 y 1500 mPas.

Según la invención la resina de cianato contiene un copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona o polidialquilsiloxano-caprolactama, en particular un copolímero de polidimetilsiloxano-caprolactona o polidimetilsiloxano-caprolactama. De forma particularmente favorable dicho por lo menos un siloxano contiene o es el copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona. En otras palabras: puede utilizarse un copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona o polidialquilsiloxano-caprolactama como único compuesto que contiene siloxano, o si no en mezcla con otros compuestos que contienen siloxano o con por lo menos un siloxano. El copolímero de polidimetilsiloxano-caprolactona se encuentra preferentemente en forma de cera, pero puede también utilizarse, según la invención, en cualquier otro estado de agregación. Preferentemente se trata, a este respecto, de un copolímero de bloques lineal o bien con la composición A_xB con x ≥ 1 o bien, preferentemente, con la composición ABA. A este respecto, el componente de silicio B con longitud variable se encuentra en la porción media del bloque, flanqueado por grupos caprolactona o caprolactama o sus productos de reacción. Preferentemente, los grupos terminales de caprolactona o de caprolactama están encapsulados, de forma que el copolímero no presenta ningún grupo reactivo, sino restos tales como grupos alquilo, alcoxi o arilo. Los grupos alquilo del componente de silicio también deberán carecer, en particular, de sustituyentes reactivos. Preferentemente el peso molecular promedio del copolímero es relativamente reducido, para lograr de esta forma las propiedades deseadas. Son adecuados intervalos entre 500 g/mol y 4000 g/mol, preferentemente intervalos entre 600 y 3500 g/mol, de forma más preferida intervalos comprendidos entre 800 y 3000 g/mol, de forma aún más preferida intervalos comprendidos entre 800 y 2500 y de la forma más preferida intervalos comprendidos entre 900 y 2000. La cantidad de copolímero presente en la resina puede variar; en general son adecuadas proporciones comprendidas entre el 2 y el 10% en peso, con respecto a la cantidad de la resina de cianato. Se prefieren proporciones comprendidas entre el 3,5 y el 6,5% en peso.

De forma particularmente preferida se utiliza un copolímero de bloques de polidialquilsiloxano-caprolactona o de polidialquilsiloxano-caprolactama lineal como único compuesto que contiene siloxano, en particular con el tamaño molecular descrito anteriormente. De forma particularmente preferida no está presente en esta forma de realización ningún otro polidialquilsiloxano. Es también particularmente preferida la utilización de un copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona, en particular un copolímero de polidimetilsiloxano-caprolactona.

En otra forma de realización preferida se utiliza un polidialquilsiloxano lineal, preferentemente en mezcla con un copolímero de caprolactona o de caprolactama tal como se ha descrito anteriormente. La relación en peso de ambos componentes entre sí se encuentra preferentemente comprendida entre aproximadamente 10 partes de polidialquilsiloxano a 1 parte de copolímero de caprolactona o de caprolactama y una relación de 1:1.

Puede utilizarse favorablemente, como compuesto que contiene silano, como alternativa o adicionalmente, una formulación de aceite de silicona. De forma particularmente preferida se trata, a este respecto, de un poliorganosiloxano con las propiedades indicadas anteriormente, en particular con una viscosidad en el intervalo comprendido entre 800 y 1200.

La utilización exclusivamente de siloxanos y/o compuestos que contienen siloxano lineales no reticulables posibilita la fabricación de resinas con una viscosidad relativamente reducida, en particular inferior a 100 mPas, que son muy particularmente adecuadas, por este motivo, para aplicaciones que requieren la utilización de materiales líquidos o pastosos.

La elección del cianato multifuncional que se utiliza como material de partida para la resina no es crítica. En principio puede utilizarse cualquier molécula de cianato por lo menos bifuncional, entre las mismas sobre todo cianatos aromáticos y entre estos, a su vez, en particular, cianatos difuncionales o polifuncionales de las estructuras I-III que se describen a continuación:

$$N \equiv C - O \longrightarrow R^1 \longrightarrow R^2$$

$$C - C \equiv N$$

$$R^3 \longrightarrow R^4$$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

en la que R^1 a R^4 son independientemente unos de otros hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_{10} , halógeno (F, CI, Br o I), fenilo o fenoxi, pudiendo estar los grupos alquilo o arilo fluorados o parcialmente

ES 2 662 370 T3

fluorados. Los ejemplos incluyen fenilen-1,3-dicianato, fenilen-1,4-dicianato, 2,4,5-trifluorofenilen-1,3-dicianato;

$$N \equiv C - O \longrightarrow_{\mathbb{R}^2} \mathbb{R}^3 \longrightarrow_{\mathbb{R}^4} \mathbb{R}^7 \longrightarrow_{\mathbb{R}^6} \mathbb{R}^5 \longrightarrow_{\mathbb{R}^6} \mathbb{R}^5 \longrightarrow_{\mathbb{R}^6} \mathbb{R}^6 \longrightarrow_{\mathbb{R}^6} \mathbb{R}^6$$

en la que R^5 a R^8 son tal como R^1 a R^4 y Z es un enlace químico, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF, $CH(CH_3)$, isopropileno, hexafluoroisopropileno, alquileno C_1 - C_{10} , O, NR^9 , N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, alquilenoxialquileno con alquileno C_1 - C_8 , S, $Si(CH_3)_2$ o es

Los ejemplos incluyen 2,2-bis(4-cianato-fenil)propano, 2,2-bis(4-cianato-fenil)hexafluoropropano, bifenilen-4,4'-dicianato;

$$\begin{array}{c|c} N & & N & & N \\ \blacksquare & & & \square \\ C & & & C \\ O & & & C \\ O & & & C \\ \end{array}$$

10

15

20

25

en la que R⁹ es hidrogeno o alquilo C₁-C₁₀ y n significa un número entero de 0 a 20, así como cianatos difuncionales o con una funcionalidad superior alifáticos con por lo menos un átomo de flúor en el resto alifático y

Ш

preferentemente la estructura IV:

en la que R¹⁰ es un hidrocarburo no aromático orgánico divalente con por lo menos un átomo de flúor y en particular con 3 a 12 átomos de carbono, cuyos átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos totalmente o parcialmente por átomos de flúor adicionales.

De forma favorable, la invención utiliza los polisilazanos siguientes:

30 Silazano constituido por el 50% en moles de diclorovinilmetilsilano y el 50% en moles de diclorodimetilsilano, denominado en el marco de la divulgación también VML50.

Vinil-metil-polisilazano, denominado en el marco de la divulgación también VL100.

5 Los cianatos mencionados pueden utilizarse como monómeros o como prepolímeros, solos o en mezclas entre sí o en mezcla con otros cianatos monofuncionales o polifuncionales.

De forma favorable, la invención utiliza los cianatos siguientes:

4,4'-Metilmetilen-difenildicianato, denominado también en el marco de la divulgación L10.

4,4'-Dimetilmetilen-difenildicianato, denominado también en el marco de la divulgación B10.

20 Oligo(3-metilen-1,5-fenilcianato), denominado también en el marco de la divulgación PT15.

1,3-Bis(4-cianatofenil-1-(1-metiletiliden)benceno, denominado también en el marco de la divulgación XU366.

Como ejemplos de cianatos muy adecuados se pueden mencionar el dicianato de bisfenol A (4,4'-dimetilmetilendifenildicianato), el 4,4'etilidendifenildicianato o compuestos con la fórmula III en la que n es 1, 2 o 3, R⁹ es hidrógeno y el grupo metileno se encuentra en cada caso en la posición orto con respecto al grupo cianato.

La resina de cianato según la invención puede contener, además, por lo menos un material de carga. Este material o esta composición no es crítica. A este respecto, puede remitirse a materiales de carga habituales tales como micromateriales de carga, que se utilizan como materiales de refuerzo en plásticos termoestables, es decir materiales de carga con una distribución del tamaño de grano que se encuentra fundamentalmente en el intervalo de μm. Pero también es posible utilizar nanomateriales de carga con tamaños de grano más reducidos (distribución del tamaño de grano fundamentalmente inferior al intervalo de μm). Independientemente de si se utilizan micromateriales de carga y/o nanomateriales de carga, estos se seleccionan preferentemente de entre

materiales de carga inorgánicos, que, opcionalmente, pueden estar modificados orgánicamente y/o recubiertos. Si los materiales de carga contienen componentes de fósforo orgánicos, potencian la seguridad contra incendios. Son materiales adecuados, por ejemplo, dióxido de silicio, materiales cerámicos, siliconas o siloxanos modificados orgánicamente o mezclas de los mismos, en particular aquellos con superficies muy elevadas y/o tamaños de grano reducidos.

Dicho por lo menos un material de carga puede utilizarse solo o en mezcla. Se ha demostrado que son muy adecuadas las mezclas de diversos materiales de carga constituidas por materiales diferentes. Su proporción en la resina puede ser preferentemente de hasta el 20% en masa.

10

5

Opcionalmente, pueden añadirse al material de partida de las resinas otros aditivos, o dichos aditivos se incorporan en la resina prepolimerizada posteriormente. Los ejemplos de dichos aditivos son agentes modificadores de superficie, por ejemplo agentes reductores de la tensión superficial tales como polímeros modificados con fluorocarbono.

15

20

La resina de cianato según la invención es adecuada para todo tipo de cuerpos moldeados, en particular también para la fabricación de materiales preimpregnados y para procedimientos de infusión y de pultrusión. Así, con la resina de cianato puede recubrirse o, en particular, impregnarse un sustrato (en particular un sustrato textil). Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante compresión en una boquilla, a través de la que se extrae el sustrato humedecido con la solución. Como alternativa o adicionalmente, el sustrato recubierto se seca utilizando la temperatura o el calor, preferentemente a aproximadamente 80 a 130 °C, es decir, la resina se prepolimeriza. La duración del secado y, por lo tanto, el estado de prepolimerización, se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1 a 10 minutos, en función de la temperatura elegida (y la composición concreta de la resina), pero, no obstante, debe encontrarse en un punto anterior a alcanzar el denominado punto de gel, de forma que sea posible una nueva fusión y, con ello, una conformación. Para el procesamiento final (conformación utilizando temperatura y opcionalmente presión) puede utilizarse, por ejemplo, una temperatura de 160 °C.

30

25

En todas las variantes de la invención puede fabricarse la resina de cianato de forma favorable a partir de por lo menos un cianato en mezcla con por lo menos un silazano o por lo menos un compuesto que contiene silazano. En el documento DE 10 2009 013 410 A1 se divulgan resinas de cianato de este tipo, cuya divulgación, a este respecto, puede servir como referencia para los expertos.

35

Preferentemente, la viscosidad de la resina de cianato antes del endurecimiento es de 100 mPas o inferior, de hecho tanto utilizando como sin utilizar silazano como agente de endurecimiento.

La invención se refiere también a un plástico termoestable, en particular a un plástico termoestable endurecido. que se obtiene mediante compresión y/o calentamiento de la resina de cianato descrita anteriormente.

En resumen, puede afirmarse lo siguiente con respecto a la invención: en comparación con otros plásticos

45

40

termoestables (plásticos termoestables endurecidos) diferentes con una densidad de reticulación comparable y una temperatura vítrea más elevada, las resinas de cianato en estado endurecido tienen una fragilidad inferior, aunque también precisan, como todas las demás resinas, mejoras en la tenacidad de rotura para las distintas aplicaciones, en particular para aplicaciones que requieren una tolerancia a daños elevada. En general se diferencia entre endurecedores (es decir, modificadores de la tenacidad) en partículas y aquellos que conducen en el endurecimiento a la separación de fases. A estos últimos pertenecen los cauchos clásicos (tales como CTBN) pero también materiales termoplásticos. Los endurecedores utilizados hasta la fecha proporcionan aumentos significativos de la viscosidad y son necesarias adiciones comparativamente elevadas de endurecedores. Por lo tanto, no pueden utilizarse dichos sistemas para aplicaciones de infusión. Estos endurecedores indicados anteriormente proporcionan además reducciones drásticas del módulo E, lo que debe tenerse en cuenta en el diseño de componentes para compensar la pérdida de módulo. En general, se constata también una reducción de la temperatura vítrea.

50

55

La presente invención tiene en cuenta estas propiedades de los endurecedores convencionales. La invención se refiere al endurecimiento con siloxano, que se caracteriza en particular porque solo son necesarias cantidades reducidas y porque el aumento de la viscosidad es extraordinariamente reducido incluso utilizando cantidades superiores de aditivos. Además, no se observa ninguna reducción del módulo E o de la temperatura vítrea o solo una muy reducida. También la absorción de agua se reduce adicionalmente con el endurecedor.

60

Las figuras siguientes describen formas de realización preferidas de la invención, en las que:

la figura 1 muestra la viscosidad de la resina de cianato según la invención en función de la temperatura durante su calentamiento:

65

la figura 2 muestra el módulo de compresión o el factor de intensidad de tensiones crítico Klc (también denominado K1c) de la resina de cianato según la invención en modo 1 (es decir, en esfuerzo de tracción) en función de la proporción en peso porcentual del siloxano como modificador;

la figura 3 muestra el módulo de elasticidad de la resina de cianato según la invención en función de la proporción en peso porcentual del siloxano como modificador;

5 la figura 4 muestra la temperatura de transición vítrea de la resina de cianato según la invención en función de la proporción en peso porcentual del siloxano como modificador;

la figura 5 muestra el módulo de compresión o el factor de intensidad de tensiones crítico Klc (también denominado K1c) de la resina de cianato según la invención, a la que se ha añadido una formulación de aceite de silicona o una cera, en modo 1 (es decir, en esfuerzo de tracción) en función de la proporción en peso porcentual del siloxano como modificador. El aceite de silicona es un polidimetilsiloxano con un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 900 a 1100. La cera ("WAX") es un copolímero de bloques de polidialguilsiloxano-caprolactona con la construcción A-B-A sin grupos terminales reactivos.

A continuación, se explicará la invención con más detalle por medio de ejemplos. Las terminologías utilizadas en el presente documento WAX/ceras representan un copolímero de bloques de polidialquilsiloxano-caprolactona con la construcción A-B-A sin grupos terminales reactivos.

La tabla 1 muestra resultados de ensayo de las series de ensayo MG226/1, H1 y MG226/2, H2, así como MG225/2, H2, que se llevaron a cabo en cada caso con una composición de la resina de cianato constituida por los compuestos L10 y VL100 con la adición del siloxano descrito anteriormente en forma de cera con una proporción en peso porcentual de WAX en el peso total de la resina de cianato del 5%. A este respecto, el L10 estaba presente en una relación en masa porcentual %Ma de 86 partes con respecto a 14 partes del VL100, que en conjunto representan el 95% del peso total de la resina de cianato. Como serie comparativa se utiliza una medición MG225/2, H2, que también se llevó a cabo con una resina de cianato constituida por L10 y VL100 con una relación también de %Ma = 86/14 sin la adición de cera. Para la determinación del factor de intensidad de tensiones crítico K1c (denominado también KIc), así como de la temperatura de transición vítrea o la temperatura vítrea Tg se utilizaron procedimientos de medición convencionales tales como, por ejemplo, la determinación de la viscosidad mediante la medición de la constante dieléctrica de la resina de cianato en función de la temperatura. K1c caracteriza la tenacidad de rotura de la resina de cianato. Las series de ensayo de la tabla 1 muestran claramente que la adición de cera a una temperatura vítrea constante conduce a un aumento esencial de K1c.

Tabla 1: L10 + VML50 o VL100 en relación de equivalencia 8:2 – propiedades características del material

	%Ma	WAX [%]	K1c [MN/m ^{3/2}]	Tg [°C]
L10/VL100 MG226/1, H1	95(86/14)	5	1,07	200
L10/VL100 MG226/2, H2	95(86/14)	5	1,13	200
L10/VL100 MG225/2, H2 *	86/14	0	0,67	200

^{*} Ejemplo de referencia

10

20

25

30

35

40

45

50

55

La tabla 2 muestra series de ensayo MG208/2, H4 con la resina de cianato en una composición constituida por las mismas proporciones de PT15 y L10, que representan conjuntamente una proporción del 87% del peso total de la resina de cianato, y VML50 con una proporción en peso del 13% sin la adición de cera. La serie de ensayo MG215/2, H4 se llevó a cabo con resina de cianato en una composición constituida por las mismas proporciones de PT15 y L10, que conjuntamente contribuyen a una proporción del 87% del 95% del peso total de la resina de cianato, y VML50 con una proporción en peso del 13% del 95% del peso total, con adición de cera con una proporción en peso de WAX = 5% del peso total de la resina de cianato. La serie de ensayos MG270/2a, H4 se llevó a cabo con la resina de cianato en una composición constituida por las mismas proporciones de PT15 y de L10, que conjuntamente representan una proporción en peso del peso total de la resina de cianato del 86%, y VML50 con una proporción en peso del 14% del peso total de la resina de cianato sin adición de cera. La serie de ensayo MG241, H4 se llevó a cabo con resina de cianato en una composición constituida por las mismas proporciones de PT15 y L10, que conjuntamente representan de una proporción en peso del 95% del peso total de la resina de cianato el 86%, y VML50 con una proporción en peso comprendida entre el 14% y el 95% del peso total de la resina de cianato, con adición de cera con una proporción en peso de WAX = 5% del peso total de la resina de cianato.

También aquí se muestra que la adición de cera conduce a un aumento de K1c a una temperatura vítrea modificada solo ligeramente (es decir, esencialmente la misma temperatura vítrea) en función de la adición de cera y que el cambio de K1c se realiza también en función de la concentración de polisilazano.

Tabla 2: PT15/L10 + VML50 o respectivamente VL100 en relación de equivalencia 8:2 – propiedades

ES 2 662 370 T3

características del material

	%Ma	WAX [%]	K1c [MN/m ^{3/2}]	Tg [°C]
PT15/L10(1:1)/VML50 MG208/2, H4 *	87/13	0	0,48	213
PT15/L10(1:1)/VML50 MG215/2, H4	87/13	5	0,89	216
PT15/L10(1:1)/VL100 MG270/2a, H4 *	86/14	0	0,56	224
PT15/L10(1:1)/VL100 MG241, H4	86/14	5	0,89	216

^{*} Ejemplo de referencia

Los ensayos anteriores se repitieron con la diferencia de que se omitió el componente silazano. Los resultados fueron comparables.

La figura 1 demuestra para la serie de ensayos MG226/1, que la viscosidad eta* de la resina de cianato adopta un mínimo (global) de aproximadamente 27 mPas a aproximadamente 90 °C.

La figura 2 muestra para series de medición con la resina de cianato utilizando B10, L10 PT15 y XU366 como cianatos que el Klc aumenta en el caso de una proporción o una proporción en peso creciente del siloxano como modificador en todas las series de medición.

La figura 3 muestra de una forma más coherente para las series de ensayo de la figura 2 que el módulo de elasticidad E de la resina de cianato se reduce con una proporción creciente del siloxano como modificador.

La figura 4 muestra que la temperatura vítrea Tg de la resina de cianato se reduce con una proporción creciente del siloxano como modificador.

La figura 5 muestra una serie de ensayo con una formulación de aceite de silicona AK1000 con una viscosidad de 1000 mPas como modificador en comparación con una serie de ensayo WAX con copolímero de polidimetilsiloxano-caprolactona como modificador. Se muestra en ambas series de ensayo un aumento del Klc de la resina de cianato al aumentar la proporción del modificador, aumentando Klc en la serie de ensayo WAX más intensamente que cuando se utiliza la formulación de aceite de silicona.

REIVINDICACIONES

1. Resina de cianato, que puede obtenerse mezclando por lo menos

10

15

20

45

- 5 (i) por lo menos un cianato difuncional, oligofuncional y/o polifuncional y/o por lo menos un prepolímero del mismo, opcionalmente en combinación con por lo menos un componente copolimerizable adicional, y
 - (ii) por lo menos un siloxano y/o un compuesto que contiene siloxano, caracterizada por que la resina contiene un copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona o de polidialquilsiloxano-caprolactama lineal como compuesto que contiene siloxano.
 - 2. Resina de cianato según la reivindicación 1, que además contiene un polidialquilsiloxano lineal, que no contiene ningún grupo terminal reactivo y se presenta en forma de gotas que están presentes homogéneamente en forma finamente distribuida.
 - 3. Resina de cianato según la reivindicación 2, en la que el polidialquilsiloxano es un polidimetilsiloxano.
 - 4. Resina de cianato según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona o de polidialquilsiloxano-caprolactama es un copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona.
 - 5. Resina de cianato según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona o de polidialquilsiloxano-caprolactama es un copolímero de bloques de la formula ABA, en la que B representa una unidad de polidialquilsiloxano.
- 25 6. Resina de cianato según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona o de polidialquilsiloxano-caprolactama es un copolímero de polidimetilsiloxano-caprolactona o de polidimetilsiloxano-caprolactama.
- 7. Resina de cianato según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de polidialquilsiloxano-caprolactona o de polidialquilsiloxano-caprolactama está presente en una proporción comprendida entre el 2 y el 10% en peso, preferentemente en una proporción comprendida entre el 3,5 y el 6,5% en peso, con respecto a la suma de cianato y siloxano y/o compuesto que contiene siloxano.
- 8. Resina de cianato según una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho por lo menos un componente copolimerizable adicional es o contiene un silazano monomérico, oligomérico o polimérico.
 - 9. Resina de cianato según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de polidimetilsiloxanocaprolactona es una cera.
- 40 10. Resina de cianato según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la viscosidad de la resina de cianato antes del endurecimiento es de 100 mPas o inferior o pudiendo llevarse a este valor.
 - 11. Resina de cianato según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción de siloxano y/o del compuesto que contiene siloxano está comprendida entre el 0,5 y el 50% en peso con respecto al peso total de la resina de cianato.
 - 12. Resina de cianato según la reivindicación 2, en la que el polidialquilsiloxano lineal presenta unos grupos terminales de trialquilsililo.
- 50 13. Sustrato, preferentemente un sustrato textil, que está impregnado o recubierto con una resina de cianato según una de las reivindicaciones anteriores.
 - 14. Plástico termoestable, en particular un plástico termoestable endurecido que puede obtenerse mediante compresión y/o calentamiento de una resina de cianato según una de las reivindicaciones 1 a 12 o un sustrato impregnado o recubierto según la reivindicación 13.
 - 15. Utilización de una resina de cianato según una de las reivindicaciones anteriores para fabricar materiales preimpregnados o en procedimientos de infusión o de pultrusión.

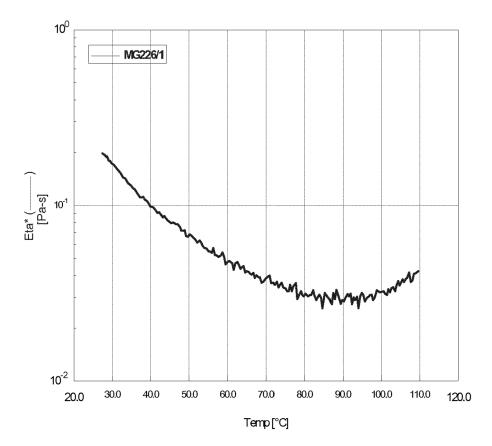


Figura 1

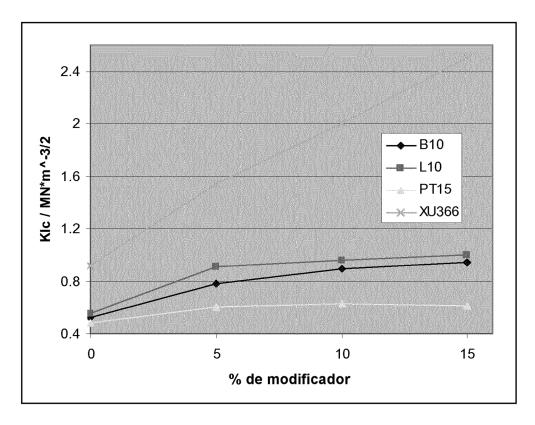


Figura 2

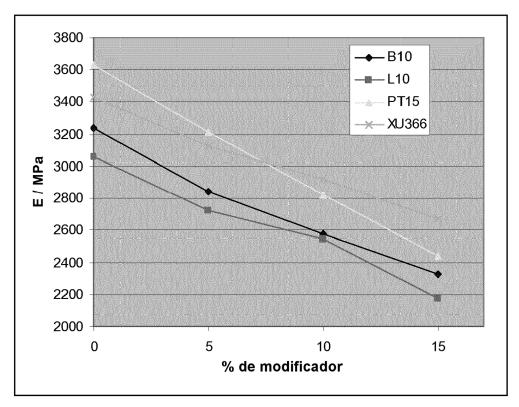


Figura 3

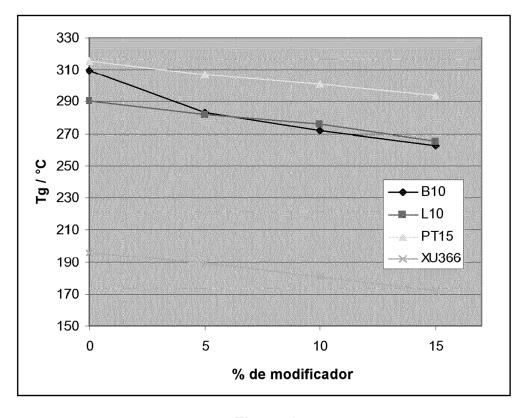


Figura 4

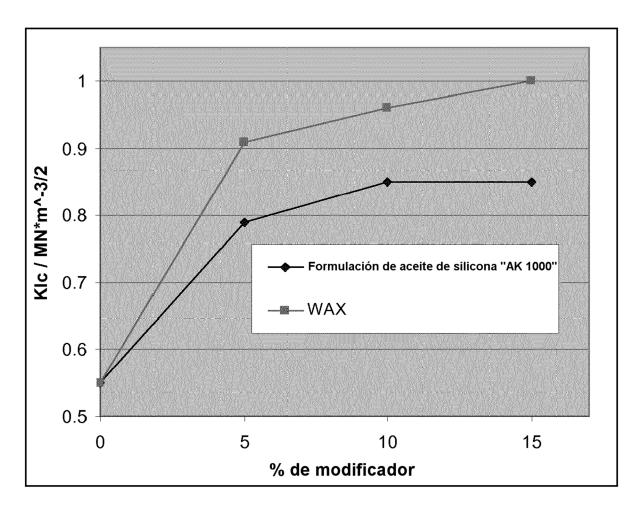


Figura 5