

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 547**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 75/08 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C08K 5/357 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2008 E 08860737 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2217651**

54 Título: **Composiciones curables que contienen endurecedores basados en isocianato**

30 Prioridad:

06.12.2007 US 992916 P

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

20.12.2013

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE y

HENKEL CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

KREILING, STEFAN;

SCHONFELD, RAINER;

TADEN, ANDREAS;

KUX, MICHAEL;

KUSTER, HARALD y

LEHMANN, STANLEY L.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 435 547 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables que contienen endurecedores basados en isocianato

5 Antecedentes de la invención

Área de la invención

10 La presente invención está relacionada con composiciones curables que comprende (a) benzoxazinas N-ariladas, y (b) un prepolímero obtenido a partir de un diisocianato con dos grupos isocianato con diferente reactividad.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Son conocidas las mezclas de resinas epoxi y poliuretanos finalizados con fenol. Los poliuretanos se obtienen normalmente haciendo reaccionar isocianatos con compuestos que contengan hidroxilo; los productos de poliuretano resultantes ya no deben contener grupos fenólicos hidroxilo libres. Tales productos de poliuretano pueden combinarse con resinas epoxi y agentes de curado amina para dar lugar a agentes de recubrimiento curables que se ha descrito se distinguen por su elasticidad mejorada. Véanse por ejemplo, las patentes U.S. Nº 4.423.201 y 3.442.974.

20 Las resinas epoxi can también pueden mezclarse con copolímeros basados en butadieno y acrilonitrilo para potenciar la resistencia al impacto y/o la flexibilidad del producto curado. Normalmente, sin embargo, tales copolímeros comprometen la resistencia al cizallamiento tensor y la temperatura de transición vítrea de los productos curados resultantes.

25 La patente U.S. Nº 5.278.257 (Muelhaupt) se refiere y reivindica una composición que contiene un copolímero basado en al menos un 1,3-dieno y al menos un comonomero etilénicamente insaturado polar, un poliuretano terminado con fenol, poliurea o poliurea-uretano de una cierta fórmula, tras la eliminación del isocianato terminal, grupos amino o hidroxilo, que es soluble o dispersable en resinas epoxi, siendo necesario que al menos uno de estos grupos sea una amina terciaria y en la que la proporción en peso entre comonomero y poliuretano, poliurea o poliurea-uretano es de 5:1 a 1:5, y una resina epoxi con al menos dos grupos 1,2-epóxido por molécula.

35 La publicación de la solicitud de patente U.S. Nº 2005/0070634 describe una composición que comprende a) una o más resinas epoxi; b) una o más resinas epoxi modificadas con goma; c) una o más composiciones endurecedoras que comprenden el producto de reacción de uno o más prepolímeros terminados con isocianato y uno o más compuestos de finalización con una o más porciones bisfenólicas, fenólicas, alcohol bencílico, aminofenilo o bencilamino, en las que el producto de reacción está terminado con el compuesto de finalización; d) uno o más agentes de curado y uno o más catalizadores para resinas epoxi que inicie el curado a una temperatura de alrededor de 100 °C o más; y e) opcionalmente, agentes de relleno, promotores de adhesión, agentes humectantes y aditivos reológicos útiles en las composiciones adhesivas epoxi. La composición adhesiva resultante se describe que posee una viscosidad a 45 °C de alrededor de 20 Pa·s a alrededor de 400 Pa·s.

45 Las mezclas de resinas epoxi y benzoxazinas también son conocidas. Véanse por ejemplo las patentes U.S. Nº 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber) y 5.200.452 (Schreiber). Estas mezclas parecen ser potencialmente útiles comercialmente, ya que las resinas epoxi pueden reducir la viscosidad de fusión de las benzoxazinas permitiendo su utilización de una mayor carga de agente de relleno manteniendo una viscosidad procesable. Sin embargo, a menudo las resinas epoxi aumentan de forma no deseada la temperatura a la que las benzoxazinas polimerizan.

50 Asimismo también se conocen las mezclas ternarias de resinas epoxi, benzoxazina y resinas fenólicas. Véase por ejemplo la patente U.S. Nº 6.207.786 (Ishida).

55 También se conocen las mezclas de benzoxazinas y materiales curables distintos de epoxi y/o fenólicos. En ese sentido, la patente U.S. Nº 6.620.925 (Musa) está dirigida y reivindica una composición curable que comprende ciertos compuestos benzoxazina sin otra funcionalidad reactiva distinta a la benzoxazina (aparte de alilo y propargilo que se describen pero no se reivindican) y un compuesto o resina curable seleccionada de entre éteres de vinilo, silanos de vinilo, compuestos o resinas que contienen funcionalidad vinilo o alilo, tiol-enos, compuestos o resinas que contienen funcionalidad cinamilo o estirénico, fumaratos, maleatos, acrilatos, maleimidas, ésteres de cianato y resinas híbridas que contienen tanto funcionalidad silano de vinilo como cinamilo, estirénico, acrilato o maleimida.

60 Además, la patente U.S. Nº 6.743.852 (Dershem) describe las combinaciones de benzoxazinas líquidas y una composición de resina termoestable para adherir materiales con distintos coeficientes de expansión térmica que comprenden a) un compuesto benzoxazina en forma líquida, b) compuestos termoestables incluyendo el epoxi, éster de cianato, maleimida, acrilato, metacrilato, éter de vinilo, estirénico, éster de vinilo, éter de propargilo, amida de dialilo, acetileno aromático, benzociclobuteno, tiolenos, maleato, oxazolona e itaconato, c) opcionalmente, uno o más antioxidantes, agentes de control de sangrado, rellenos, diluyentes, agentes de acoplamiento, promotores de la

adhesión, flexibilizantes, colorantes y pigmentos, y d) un iniciador del curado.

5 Rimdusit et al. Explica en "Toughening of Polybenzoxazine by Alloying with Polyurethane Prepolymer and Flexible Epoxy: A comparative study", Polim. Eng. Sci. (2005) 288-296, la utilización de prepolímeros de poliuretano basados en diisocianato de isoforona en aleación con polibenzoxazina y epoxi flexible.

10 En la publicación de solicitud de patente internacional N° WO 2007/064801 A1 (Li) se describen composiciones curadas que muestran una dureza y compresión mejoradas tras un impacto. Las composiciones curables así descritas comprenden (a) una gran variedad de benzoxazinas, en combinación con (b) 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 compuestos que contienen epoxi, (c) resinas epoxi y (d) opcionalmente endurecedores.

15 A pesar del estado de la tecnología sería deseable proporcionar composiciones curables alternativas que proporcionen soluciones de endurecimiento para las deficiencias de funcionamiento de algunas composiciones curables.

Resumen de la invención

20 La presente invención proporciona composiciones que incluyen componentes benzoxazinas N-ariladas en combinación con prepolímeros finalizados en el extremo (Preparados a partir de diisocianatos que contienen dos grupos isocianato con diferente reactividad). Tales composiciones curables de acuerdo con la invención muestran suficiente módulo de flexión y dureza, incluso sin la resina epoxi añadida. Sin embargo, las composiciones curables de la presente invención también pueden suplementarse con resinas epoxi sin perder sus propiedades ventajosas en caso de que la utilización de la resina epoxi sea deseable para aplicaciones específicas.

25 La presente invención proporciona así las composiciones curables que comprenden: (A) un componente benzoxazina N-arilada, y (B) un prepolímero de la siguiente estructura general:

30 $P-(X-CO-NH-D-NH-CO-Y-E)_z$

35 En la que P es un residuo de valencia de un oligómero o polímero; X e Y se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en NR', O y S, en el que R' es hidrógeno o un residuo seleccionado de entre el grupo que consiste en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, aromáticos y heteroaromáticos; D es un residuo divalente de un diisocianato que comprende dos grupos isocianato con reactividad diferente, de los que se han eliminado los dos grupos isocianato con diferente reactividad para formar dos puntos de unión (valencias); E es un residuo de finalización en el extremo, seleccionado de entre el grupo que consiste en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, aromáticos y heteroaromáticos; y z es un número entero del 1 al 12.

40 Las composiciones curables de la presente invención pueden prepararse mezclando las benzoxazinas N-ariladas con el prepolímero.

45 El prepolímero puede obtenerse haciendo reaccionar un polímero $P-(XH)_z$, en la que los z grupos XH son independientemente NHR', OH o SH, se hacen reaccionar con un diisocianato $D-(NCO)_2$ y un reactivo de finalización E-YH. La reacción preferiblemente se lleva a cabo de forma que cada uno de los z grupos XH se hace reaccionar con una molécula de diisocianato para obtener un intermediario terminado en isocianato con la siguiente estructura:

50 $P-(X-CO-NH-D-NCO)_z$

en la que los residuos son como se han descrito anteriormente. Este intermediario finalmente se hace reaccionar con la cantidad apropiada del finalizador de extremos E-YH esencialmente para hacer reaccionar todos los grupos terminales isocianato y para obtener el compuesto diana anterior.

55 Los polímeros $P-(XH)_z$, diisocianatos $D-(NCO)_2$ y finalizadores de extremos E-YH adecuados se describirán en detalle a continuación, así como las benzoxazinas N-ariladas adecuadas.

60 Las composiciones de la presente invención son particularmente adecuadas como adhesivos, sellantes y como matrices para la preparación de materiales reforzados tales como los preimpregnados y la estopa impregnada.

Por lo tanto, es otro objeto de la invención proporcionar una composición adhesiva, sellante o de recubrimiento que comprende o que consiste en la composición curable de la presente invención.

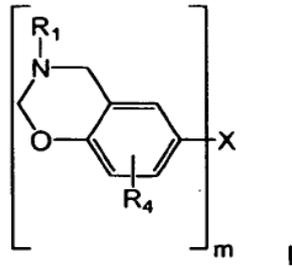
65 La invención también proporciona un producto curado de la composición de la presente invención, en particular un producto curado que contiene haces o capas de fibras, y un método para preparar tales materiales.

Descripción detallada de la invención

Benzoxazinas N-ariladas

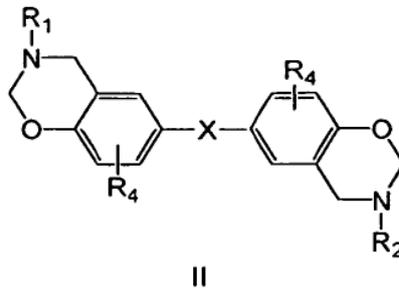
5 El término "benzoxazinas N-ariladas" como se utiliza aquí se refiere a cualquier benzoxazina portadora de un residuo arilo directamente unido al átomo de nitrógeno de la benzoxazina.

Un grupo de benzoxazinas N-ariladas de la presente invención pueden estar incluidas en la siguiente estructura:



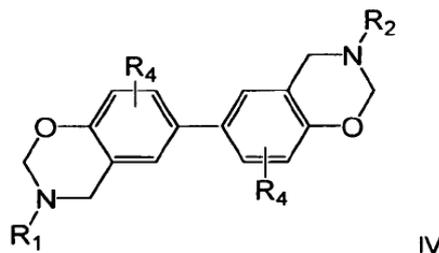
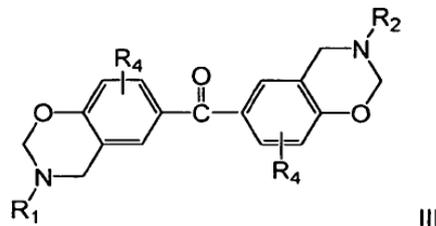
10 en la que m es 1-4, X se selecciona de entre un enlace directo (cuando m es 2), alquilo (cuando m es 1), alquileo (cuando m es 2-4), carbonilo (cuando m es 2), oxígeno (cuando m es 2), tior (cuando m es 1), azufre (cuando m es 2), sulfóxido (cuando m es 2), y sulfona (cuando m es 2), R₁ es arilo, y R₄ se selecciona de entre hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenido, o R₄ es un residuo divalente que crea un residuo naftoxazina a partir de la estructura benzoxazina.

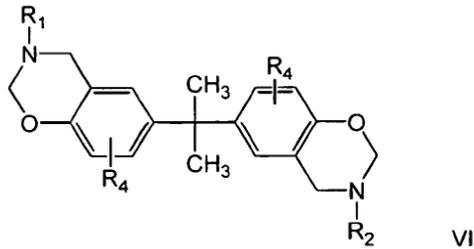
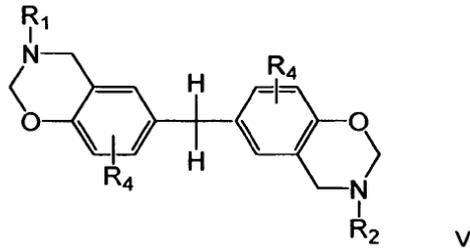
Más específicamente, en la estructura I, la benzoxazina puede estar incluida en la siguiente estructura:



20 en la que X se selecciona de entre un enlace directo, CH₂, C(CH₃)₂, O, C=O, S, S=O y O=S=O, R₁ y R₂ son el mismo o diferentes residuos arilo y R₄ es el mismo o diferente y se define como anteriormente.

25 Las benzoxazinas representativas con estructura II incluyen:

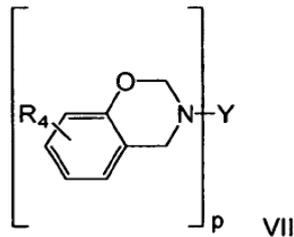




en las que R₁, R₂ y R₄ son como se han definido anteriormente .

5

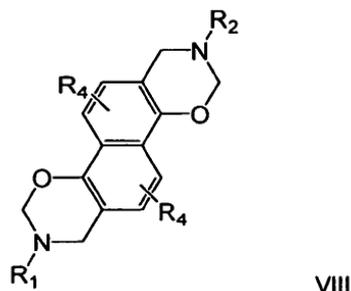
De forma alternativa, las benzoxazinas N-ariladas pueden estar incluidas por la siguiente estructura:

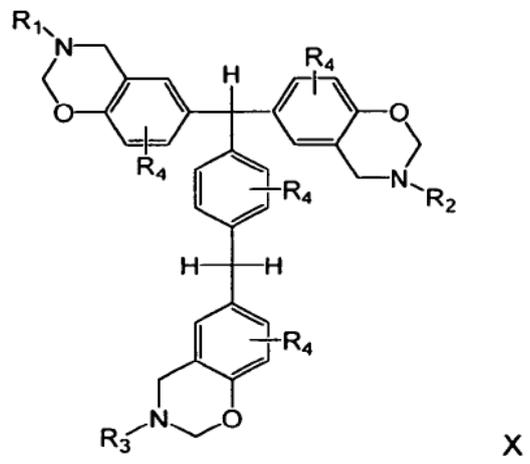
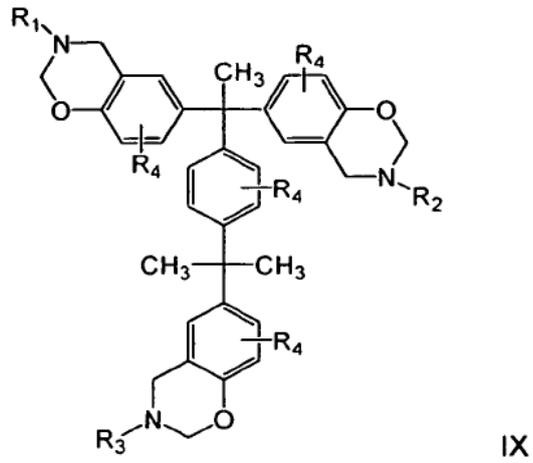


10 en la que p es 2, Y se selecciona de entre bifenilo (cuando p es 2), difenilo metano (cuando p es 2), difenilo isopropano (cuando p es 2), sulfuro de difenilo (cuando p es 2), sulfóxido de difenilo (cuando p es 2), difenilo sulfona (cuando p es 2), y difenilo cetona (cuando p es 2), y R₄ se selecciona de entre hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo o R₄ es un residuo divalente que crea un residuo naftoxazina a partir de la estructura benzoxazina. Las benzoxazinas de estructura general VII son preferibles.

15

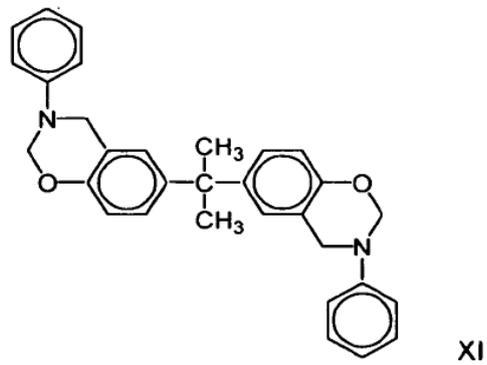
Aunque no están incluidas por las estructuras I o VII, benzoxazinas adicionales están entre las siguientes estructuras:

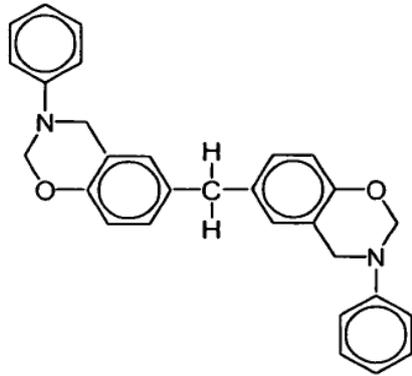




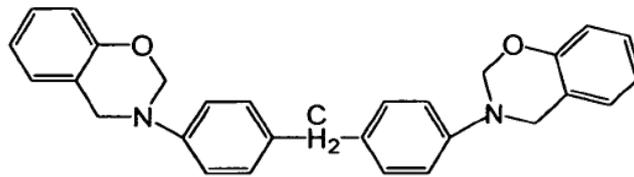
en las que R_1 , R_2 y R_4 son como se han definido anteriormente, y R_3 se define como R_1 o R_2 .

5 Ejemplos específicos de benzoxazinas N-ariladas adecuadas incluyen:

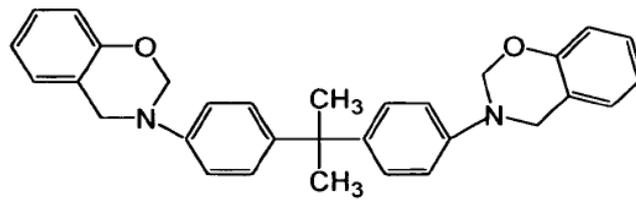




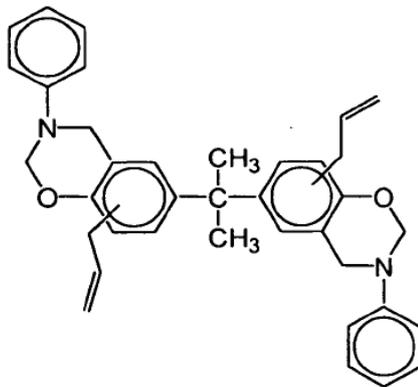
XII



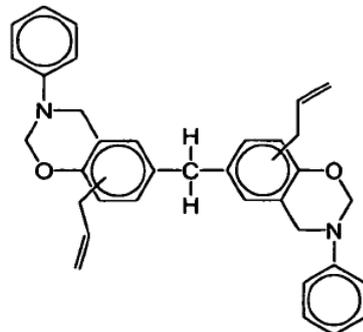
XIII



XIV



XV



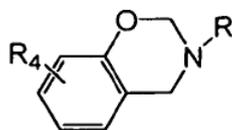
XVI

- 5 En las que las benzoxazinas N-ariladas de fórmulas XIII y XIV son preferibles y la benzoxazina N-arilada de fórmula XIII es la más preferible.

El componente benzoxazina puede influir la combinación de benzoxazinas multifuncionales y benzoxazinas monofuncionales, o pueden ser la combinación de una o más benzoxazinas multifuncionales, o una o más benzoxazinas monofuncionales.

5

Ejemplos de benzoxazinas monofuncionales pueden estar incluidos por la siguiente estructura:

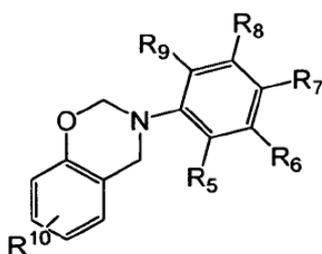


XVII

10 en la que R es un residuo arilo con o sin sustitución en uno, algunos o todos los puntos sustituibles disponibles, y R₄ se selecciona de entre hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R₄ es un residuo divalente que crea un residuo naftoxazina a partir de la estructura benzoxazina.

15

Por ejemplo, las benzoxazinas monofuncionales pueden estar incluidas por la estructura

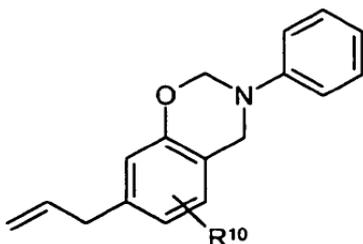


XVIII

20

en la que en este caso R¹⁰ se selecciona de entre alquilo, alquenilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más O, N, S, C=O, COO y NHC=O, y arilo; n es 0-4; y R⁵-R⁹ se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo, alquenilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más O, N, S, C=O, COOH y NHC=O, y arilo.

Un ejemplo específico de tal benzoxazina monofuncional es:



XIX

25

en la que R¹⁰ es como se ha definido anteriormente.

30

Las benzoxazinas están actualmente disponibles a nivel comercial a partir de varias fuentes, lo que incluye Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc.; y Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japón, ésta última ofrece, entre otras, resinas benzoxazina bisfenol A-anilina, bisfenol A-metilamina, bisfenol F-anilina. Si se desea, sin embargo, en lugar de utilizar fuentes disponibles a nivel comercial, la benzoxazina puede prepararse típicamente haciendo reaccionar un compuesto fenólico, tal como un bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o tiodifenol, con un aldehído y una arilamina. La patente U.S. N° 5.543.516, que se incorpora expresamente aquí como referencia, describe un método para formar benzoxazinas, en el que el tiempo de reacción puede variar de unos pocos minutos a algunas horas, dependiendo de la concentración de reactivo, la reactividad y la temperatura. Véase por ejemplo la patente U.S. N° 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) y 5.443.911 (Schreiber).

35

40

La benzoxazina N-arilada puede estar presente en la composición de la invención en una cantidad en el rango de alrededor del 50 a alrededor del 95 por ciento en peso, más preferiblemente alrededor del 55 a alrededor del 85 por ciento en peso, y lo más preferiblemente, alrededor del 60 a alrededor del 80 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A) y B) de la composición curable de la presente invención. Una cantidad inferior al 50 por

ciento en peso normalmente afectará negativamente al coeficiente de flexión de las composiciones curadas y las cantidades que superen el 95 por ciento de benzoxazinas N-ariladas normalmente darán lugar a una composición curada con solo un pequeño aumento de su resistencia, representada por los valores de K_{1C} y G_{1C} .

5 La polimerización de las benzoxazinas puede autoiniciarse bajo condiciones de elevada temperatura y también mediante la inclusión de anhídridos y/o iniciadores catiónicos, tales como los ácidos de Lewis, y otros iniciadores catiónicos, tales como los haluros metálicos, derivados organometálicos, compuestos metaloporfirina tales como el cloruro de ftalocianina aluminio, tosilato de metilo, triflato de metilo y ácido tríflico, y los oxihaluros. Asimismo, los materiales básicos, tales como los imidazoles, pueden utilizarse para iniciar la polimerización.

10 Prepolímeros ("PP")

Los PP, como se ha señalado, se obtienen haciendo reaccionar uno o más polímeros que contienen hidroxilos, aminos y/o tioles, en particular polímeros que introducen propiedades termoplásticas en el prepolímero, con uno o más diisocianatos con dos grupos isocianato con diferente reactividad y uno o más agentes de finalización de extremos ("finalizadores") que comprenden al menos un grupo hidroxilo, tiol o amino que es reactivo frente a isocianato.

20 Para estos reactivos, el polímero que contiene el hidroxilo, amino y/o tiol, se hace reaccionar con uno o más diisocianatos con dos grupos isocianato con diferente reactividad durante un tiempo y cantidad suficiente para asegurar la finalización con isocianato del polímero u oligómero que contiene hidroxilo, amino y/o tiol. Así, el polímero u oligómero puede mezclarse con uno o más diisocianatos con dos grupos isocianato con diferente reactividad y hacerse reaccionar a una temperatura en el rango de alrededor de 50°C a alrededor de 80°C durante un periodo de alrededor de 0,5 a 2,5 horas, de forma deseable bajo una atmósfera inerte, tal como un manto de nitrógeno, para formar un intermediario prepolímero finalizado con isocianato, con el que se hace reaccionar el finalizador resultando en la formación del prepolímero a utilizar en las composiciones de la presente invención.

30 Pueden utilizarse también rutas alternativas para preparar el prepolímero. Es ilustrativo de tales rutas alternativas cuando la reacción se realiza en presencia de un catalizador de la condensación. Ejemplos de tales catalizadores incluyen la sales de estaño de ácidos carboxílicos, tales como el octoato de estaño, oleato de estaño, acetato de estaño y laureato de estaño, dicarboxilatos de dialquilestano, tales como el dilaureato de dibutilestano y diacetato de dibutilestano, aminas terciarias y mercapturos de estaño. Cuando se utiliza, la cantidad de catalizador empleada normalmente se encuentra entre alrededor del 0,0025 y alrededor del 5 por ciento en peso de los reactivos catalizados, dependiendo de la naturaleza de los reactivos. El PP (es decir el componente B) puede utilizarse en una cantidad del 5 al 50, tales como del 10 al 30, lo más preferiblemente del 15 al 25 por ciento en peso, en base al peso total de los componentes A) y B) de la composición curable de la invención.

Polímeros que contienen hidroxilo, amino y/o tiol $P-(XH)_z$

40 La parte polimérica u oligomérica P del polímero $P-(XH)_z$ puede ser de tal naturaleza que introduzca propiedades termoplásticas al prepolímero. Por lo tanto, la naturaleza química es variable en un amplio rango, lo que incluye poliéteres, poliésteres, poliamidas, poliácridatos, polimetacrilatos, polibutadienos y polisiloxanos, de entre los que los poliéteres son deseables.

45 P puede ser lineal o ramificado. P en sí mismo puede ya incluir grupos uretano, urea o tiouretano, que se originan de la reacción de polioles, poliaminas o politioles de bajo peso molecular. Por ejemplo un triol tal como el glicerol o trimetilolpropano pueden hacerse reaccionar con un poliisocianato como el diisocianato para preparar un monómero de bajo peso molecular finalizado con isocianato al que se le pueden unir por ejemplo poliéterpolioles como los poliéterdioles. Si se lleva a cabo tal reacción de extensión de la cadena con diisocianatos, es más preferible utilizar diisocianatos en los que los dos grupos isocianato muestran diferente reactividad.

50 El polímero que contiene hidroxilo, amino y/o tiol ($P-(XH)_z$, definiciones como anteriormente) utilizado para preparar el prepolímero preferiblemente debe poseer un peso molecular promedio ("Mn") de 500 a 4.000 g/mol, más preferiblemente de 700 a 2.000 g/mol, y lo más preferiblemente de 800 a 1.600 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel ("GPC") utilizando estándares de polietilenglicol para la calibración.

Por lo tanto, el PP debe poseer un peso molecular promedio en el rango de 1.000 a 100.000 g/mol, como de 2.000 a 40.000 g/mol, determinado como anteriormente con GPC.

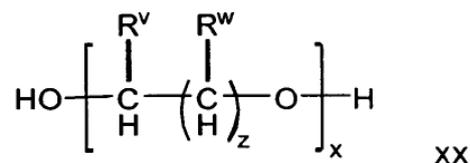
60 El residuo P más preferible es un residuo óxido de polialquileno. Los óxidos de polialquileno incluyen una serie de grupos hidrocarbano separados por átomos de oxígeno y terminados con hidroxilo, amino o tiol.

65 Los grupos hidrocarbano preferiblemente deben ser grupos alquileno, de cadena simple o ramificada, y preferiblemente deben poseer entre 2 y alrededor de 6 átomos de carbono, como alrededor de 2 a alrededor de 4 átomos de carbono, de forma deseable de alrededor de 3 a alrededor de 4 átomos de carbono.

Los grupos alquileo por lo tanto pueden derivarse a partir de óxidos de etileno, óxidos de propileno, óxidos de butileno o tetrahidrofurano. El óxido de polialquileo terminado con hidroxilo, amino y/o tiol preferiblemente debe poseer un peso molecular promedio de alrededor de 500 a alrededor de 4.000 g/mol, como alrededor de 700 a alrededor de 2.000 g/mol y lo más preferiblemente de 800 a 1.800 g/mol.

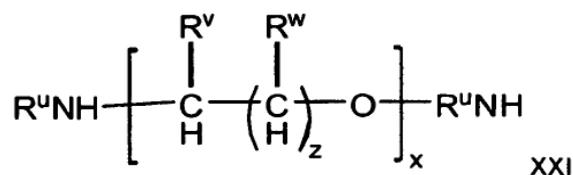
5 Con el propósito de la presente invención, pueden utilizarse no sólo un polímero P-(XH)_z sino también mezclas de polímeros P-(XH)_z para la preparación de prepolímeros PP. En estas mezclas la naturaleza química de P así como los pesos moleculares pueden variar dentro de los rangos descritos.

10 Un polímero que contiene hidroxilo para su utilización preferible como P-(XH)_z puede describirse con la estructura XX:



15 en la que R^v y R^w independientemente son H, metilo o etilo, z es 1-6, preferiblemente 2-3, y x es 12-45, tal como 20-35. Más preferiblemente, en los compuestos que contienen hidroxilo de fórmula general XX, uno o ambos R^v y R^w son H y z es de 2 a 3, y el peso molecular promedio determinado por el valor de x está entre 500 y 4000 g/mol, más preferiblemente entre 700 y 2000 g/mol, y lo más preferiblemente entre 800 y 1600 g/mol.

20 Un polímero que contiene amino para su utilización preferible como P-(XH)_z puede describirse con la estructura XXI:



25 en la que R^v, R^w, z y x se definen como en la estructura XXIII, y Ru es H o alquilo. Estos compuestos dan lugar a prepolímeros que contienen poliurea.

Aunque se han mostrado estructuras para los polímeros u oligómeros que contienen hidroxilo y amino, las alternativas de uso incluyen las versiones tiol de las mismas, y por supuesto las combinaciones de tales compuestos pueden utilizarse aquí.

30 Deben utilizarse éteres de polialquileo que contienen hidroxilo, amino y/o tiol en una proporción molar entre grupos OH, amino y/o SH y grupos isocianato de uno o más diisocianatos con dos grupos isocianato con diferente reactividad en un rango de 1:0,9 a 1:4,0, tal como de 1:1,0 a 1:2,5, por ejemplo 1:1,85.

35 El número entero z en P-(XH)_z oscila de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 2 a 4 y lo más preferiblemente, z es 2 o 3.

Diisocianatos con dos grupos isocianato con diferente reactividad D-(NCO)₂

40 Es crucial para la presente invención utilizar un diisocianato para la reacción con los polímeros P-(XH)_z que contienen hidroxilo, amino y/o tiol, que posea dos grupos isocianato con diferente reactividad. La diferente reactividad está influenciada especialmente por las necesidades espaciales, impedimentos estéricos y/o densidad electrónica en la vecindad de un grupo isocianato en las condiciones de reacción dadas.

45 Sin embargo, en caso de cualquier duda, la diferencia en la reactividad frente a P-(XH)_z puede determinarla fácilmente el experto en la materia bajo las condiciones generales de reacción utilizadas para hacer reaccionar el diisocianato con P-(XH)_z. Por ejemplo, un análisis de ¹³C-NMR a 900 MHz puede distinguir claramente entre los átomos de carbono de isocianato de diferente reactividad. Un espectro de ¹³C-NMR tomado de un diisocianato candidato y comparado con el producto de reacción entre P-(XH)_z y el diisocianato candidato fácilmente revelará una preferencia del grupo isocianato más reactivo del diisocianato frente a los grupos XH de P-(XH)_z, de forma que la señal de NMR del átomo de carbono del grupo isocianato más reactivo desaparecerá más que la señal del átomo de carbono del grupo isocianato menos reactivo. Como la intensidad de la señal de NMR es cuantificable, puede determinarse la proporción de ambos productos de reacción – la de P-(XH)_z con el grupo isocianato más reactivo y

50

5 con el grupo isocianato menos reactivo del diisocianato. Preferiblemente, al menos un 70% en peso del producto debe atribuirse a la reacción con el grupo isocianato más reactivo del diisocianato. Incluso más preferiblemente, al menos un 80% en peso, y lo más preferiblemente, al menos un 90% en peso del producto de reacción entre $P-(XH)_z$ y el diisocianato con dos grupos isocianato con diferente reactividad deben atribuirse a la reacción con el grupo isocianato más reactivo.

10 Otra aproximación para determinar diferentes reactividades de grupos isocianato en un diisocianato es hacer reaccionar 1 mol de diisocianato con 1 mol de n-hexanol y determinar la proporción de los productos, es decir el monouretano, diuretano y diisocianato que no ha reaccionado.

15 Sin embargo, un experto en la materia puede utilizar fácilmente cualquier otra aproximación de los libros de texto para determinar las diferentes reactividades.

20 Los diisocianatos asimétricos para el propósito de esta invención son los diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, preferiblemente con un peso molecular de alrededor entre de 160 g/mol y 500 g/mol, que poseen grupos NCO con una reactividad diferente.

25 Ejemplos de diisocianatos asimétricos aromáticos adecuados son el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), 1,8-diisocianato de naftaleno (1,8-NDI) y diisocianato de 2,4'-metilendifenilo (2,4'-MDI).

30 Ejemplos de diisocianatos asimétricos cicloalifáticos adecuados son el 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano o productos de hidrogenación de los diisocianatos aromáticos anteriormente mencionados, especialmente 2,4'-MDI o 4-metilciclohexano-1,3-diisocianato (H-TDI) hidrogenados.

35 Ejemplos de diisocianatos asimétricos alifáticos son el 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de 2-butil-2-etilpentametileno y diisocianato de lisina.

40 Los diisocianatos asimétricos preferibles son el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) y diisocianato de 2,4'-metilendifenilo (2,4'-MDI).

45 En el contexto de la invención, el diisocianato de 2,4'-metilendifenilo (2,4'-MDI) comprende un poliisocianato con un contenido de 2,4'-MDI de más del 95% en peso, más preferiblemente de más del 97,5% en peso. Adicionalmente, el contenido en 2,2'-MDI está por debajo del 0,5% en peso, más preferiblemente por debajo del 0,25% en peso.

50 En el contexto de la invención, el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) comprende un poliisocianato con un contenido de 2,4-TDI de más del 95% en peso, preferiblemente de más del 97,5% en peso, y muy preferiblemente de más del 99% en peso.

55 Agentes de finalización de extremos E-YH

60 El o los agentes de finalización utilizados para que reaccionen con el grupo terminado en isocianato del PP terminado en isocianato poseen la fórmula general E-YH, en la que E es un residuo de finalización, seleccionado de entre el grupo que consiste en un residuo alifático, heteroalifático, aralifático, heteroalifático, aromático y heteroaromático, e YH se selecciona de entre NHR', OH y SH, siendo R' definida como anteriormente para el(los) grupo(s) XH de $P-(XH)_z$.

65 E puede estar también sustituida por ejemplo por grupos funcionales reactivos, tales como grupos OH, amina primaria y secundaria, tiol, oxazolona, benzoxazina o silano.

70 Preferiblemente E es un grupo fenólico. Más preferiblemente E-YH es un bisfenol, como bisfenol A, bisfenol P, bisfenol M, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol AP, bisfenol E o bisfenol TMC, o un éter de hidroxifenilo como éter de p-hidroxifenilo y tioéter de p-hidroxifenilo, o 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxiidifenilo, 2,2'-dihidroxiidifenilo o 4,4'-ciclohexilidendifenol, resorcinol o hidroquinona.

75 Sin embargo, E no necesariamente debe contener un grupo funcional reactivo o un residuo aromático. Por ejemplo puede utilizarse amina de n-butilo como finalizador (E = n-butilo e YH = NH₂) o cardanol (E = m-C₁₅H_{31-2n}-fenilo, con n = 0,1,2,3 e YH = OH).

80 Los mejores resultados en vista del módulo de flexión combinado con valores G1c elevados, se observan sin embargo cuando E es un grupo fenol y más preferiblemente E-YH es bisfenol A.

85 El agente de finalización y el PP terminado en isocianato pueden hacerse reaccionar a una temperatura apropiada durante un tiempo suficiente para causar una reacción entre los grupos isocianato y los grupos YH en el agente de finalización. Preferiblemente, esta reacción continua durante un periodo de entre alrededor de 30 minutos y 4 horas, a una temperatura en el rango de entre alrededor de 60 y alrededor de 100 °C, preferiblemente entre alrededor de

70 y alrededor de 90 °C, lo más preferiblemente entre alrededor de 80 y alrededor de 90 °C. Puede utilizarse un catalizador, como cualquiera de los catalizadores de condensación discutidos anteriormente (por ejemplo dilaurato de dibutilestaño), para mejorar los tiempos de reacción en la preparación del PP. Por supuesto, las combinaciones de tales compuestos pueden utilizarse aquí.

Preferiblemente, esencialmente, el o los diisocianatos con dos grupos isocianato con diferente reactividad se hacen reaccionar con el agente de finalización, utilizando una cantidad apropiada del finalizador para facilitar tal reacción. Por supuesto, la cantidad precisa dependerá de la naturaleza, identidad y cantidad de los reactivos restantes que se utilizan para formar el aducto, y como tal, se dejará a discreción de los expertos de la materia.

Resinas epoxi

En una reivindicación de la presente invención, las composiciones de la invención también pueden comprender como componente C) una o más resinas epoxi, es decir compuestos que contienen epoxi, aunque la adición de resinas epoxi no es necesaria. Preferiblemente, la cantidad de resinas epoxi utilizada no excede el 60% en peso, más preferiblemente el 40% en peso, y lo más preferiblemente el 30% en peso. Son particularmente preferibles las composiciones curables de la presente invención que están esencialmente libres de resinas epoxi. Los compuestos que contienen epoxi disponible a nivel comercial para su utilización en las composiciones curables de la presente invención se ilustran a continuación.

Los compuestos que contienen epoxi que se han utilizado pueden incluir compuestos que contienen epoxi multifuncionales, tales como alquilos C₁-C₂₈, éteres de polifenol glicidilo; éteres de poliglicidilo pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo metano (o bisfenol F, como RE-303-S o RE-404-S, disponibles a nivel comercial de Nippon Kayaku, Japón), 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo metano, 4,4'-dihidroxidifenilo dimetilo metano (o bisfenol A), 4,4'-dihidroxidifenilo metilo metano, 4,4'-dihidroxidifenilo ciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo propano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, y tris(4-hidroxifenil)metano; éteres de poliglicidilo de complejos de metales de transición; productos de clorado y bromado de los difenoles anteriormente mencionados; éteres de poliglicidilo de novolac; éteres poliglicidilo de difenoles obtenidos por esterificación de éteres de difenoles obtenidos por esterificación de sales de un ácido hidrocarboxílico aromático con un éter de dialquilo dihaloalcano o dihalógeno; éteres de poliglicidilo de polifenoles obtenidos mediante condensación de fenoles y parafinas halógenas de cadena larga que contienen al menos dos átomos de halógeno; epoxi novolac fenólico; epoxi novolac cresólico; y combinaciones de los mismos.

Entre los compuestos que contienen epoxi disponibles a nivel comercial, adecuados para su utilización en la presente invención están los derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, como los disponibles con los nombres comerciales EPON 825, EPON 826, EPON 828, EPON 1001, EPON 1007 y EPON 1009, compuestos que contienen epoxi cicloalifático, como Araldite CY179 de Huntsman, o dispersiones acuosas de nombres comerciales EPI-REZ 3510, EPI-REZ 3515, EPI-REZ 3520, EPI-REZ 3522, EPI-REZ 3540 o EPI-REZ 3546 de Hexion; DER 331, DER 332, DER 383, DER 354, y DER 542 de Dow Chemical Co.; GY285 de Huntsman, Inc.; y BREN-S de Nippon Kayaku, Japón. Otros compuestos que contienen epoxi adecuados incluyen los poliepóxidos preparados a partir de polioles y similares, y derivados poliglicidilo de novolacs fenolformaldehído, éstos últimos disponibles a nivel comercial con los nombre DEN 431, DEN 438 y DEN 439 de Dow Chemical Company y una dispersión acuosa ARALDITE PZ 323 de Huntsman.

Los análogos del cresol también están disponibles a nivel comercial como ECN 1273, ECN 1280, ECN 1285 y ECN 1299 o las dispersiones acuosas ARALDITE ECN 1400 de Huntsman, Inc. El SU-8 y EPI-REZ 5003 son novolacs epoxi de tipo bisfenol A disponibles en Hexion. Los modificadores funcionales epoxi o fenoxi mejoran la adhesión, flexibilidad y dureza, como los modificadores epoxi de la marca HELOXY 67, 71, 84 y 505. Cuando se utilizan, los modificadores funcionales epoxi o fenoxi pueden utilizarse en una cantidad de alrededor de 1:1 a alrededor de 5:1 respecto a la resina curable por calor. Por supuesto, también es deseable la utilización en la invención de combinaciones de las diferentes resinas epoxi (compuestos que contienen epoxi).

Los compuestos que contienen epoxi pueden utilizarse en la composición de la presente invención en una cantidad preferiblemente del 0 al 60, más preferiblemente del 5 al 50 y lo más preferiblemente del 10 al 30 por ciento en peso en base al peso total de la composición curable.

Aditivos opcionales

Las composiciones de la invención también pueden contener catalizadores del curado, que son conocidos para los expertos en la materia.

Ejemplos de agentes de curado incluyen generalmente compuestos fenólicos como el fenol, bisfenol A, bisfenol F o resinas fenol-formaldehído, aminas como el imidazol y derivados imidazol, ácidos sulfónicos como el ácido sulfónico para-tolueno, ácidos de Lewis como los haluros de boro o de aluminio, y los ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos.

Cuando se utiliza, el agente de curado, está presente en una cantidad suficiente para curar la composición, como de alrededor de 1 a alrededor de 15 partes por 100 partes de composición curable, por ejemplo de alrededor de 3 a alrededor de 10 partes por 100 partes de composición curable.

5 En general, las temperaturas de curado de las composiciones de la invención están entre 120 y 220 °C, como entre 150 y 190 °C, durante un periodo de tiempo de alrededor de 2 minutos a 5 horas, más preferiblemente de alrededor de 60 minutos a 180 minutos. Por lo tanto, las composiciones de la invención pueden utilizarse a temperaturas relativamente moderadas para conseguir una productividad muy buena. El curado puede realizarse si se desea en dos etapas, por ejemplo, interrumpiendo el proceso de curado o, si se utiliza un agente de curado para temperaturas elevadas, permitiendo que la composición curable se cure parcialmente a temperaturas menores.

10 Si se desea, pueden añadirse a las composiciones curables, para reducir su viscosidad, diluyentes reactivos como por ejemplo óxido de estireno, éter de glicidilo butilo, éter de glicidilo 2,2,4-trimetilpentilo, éter de glicidilo fenilo, éter de glicidilo cresilo o ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos, principalmente terciarios, altamente ramificados, sintéticos, y compuestos que contienen grupos oxazolina.

15 Además, pueden utilizarse en las composiciones de la invención endurecedores, plastificantes, extensores, microesferas, agentes de relleno y de refuerzo, por ejemplo alquitrán de hulla, betún, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras de amianto, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos minerales, mica, cuarzo pulverizado, óxido de aluminio hidratado, bentonita, wollastonita, caolín, gel de sílice, aerogel o polvos metálicos, por ejemplo polvo de aluminio o polvo de hierro, y también pigmentos y colorantes, como el negro carbón, colores de óxido y dióxido de titanio, agentes retardantes de la inflamación, agentes tixotrópicos, agentes de control de flujo, como las siliconas, ceras y estearatos, que también pueden utilizarse, en parte, como agentes de desmoldado, promotores de la adhesión, antioxidantes y estabilizantes frente a la luz, cuyo tamaño de partícula y distribución, en muchos casos, puede controlarse para variar las propiedades físicas y el funcionamiento de las composiciones de la invención.

20 Cuando se utilizan, los rellenos se utilizan en una cantidad suficiente para proporcionar las propiedades reológicas deseadas. Los rellenos pueden utilizarse en una cantidad de hasta alrededor del 50 por ciento en peso, como entre alrededor del 5 y alrededor del 32 por ciento en peso, por ejemplo de alrededor del 10 a alrededor de 25 por ciento en peso.

25 Los rellenos pueden ser inorgánicos, como los geles de sílice. Por ejemplo, el relleno de gel de sílice puede ser una nanopartícula de gel de sílice. La nanopartícula de gel de sílice puede estar predispersada en resinas epoxi, y puede seleccionarse de entre las disponibles a nivel comercial bajo la marca NANOPOX, como NANOPOX XP 0314, XP 0516, XP 0525, y XP F360 de Nano Resins, Alemania. Estos productos NANOPOX son dispersiones de nanopartículas de gel de sílice en resinas epoxi, a un nivel de hasta alrededor del 50% en peso. Estos productos NANOPOX se cree que poseen un tamaño de partícula entre alrededor de 5 nm y alrededor de 80 nm. El fabricante describe que el NANOPOX XP 0314 contiene un 40 por ciento en peso de partículas de gel de sílice con un tamaño de partícula inferior a 50 nm de diámetro en una resina epoxi cicloalifática. Otros tipos de rellenos también pueden incluir partículas de nucleación, como por ejemplo las descritas en la publicación de la solicitud de patente internacional N° WO 2007/064801 A1 (Li), cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

Propiedades físicas de las composiciones de la invención.

35 45 Las composiciones curables de la presente invención pueden curarse para obtener productos curados con un módulo de flexión y una fuerza de flexión que es igual o superior a los valores de una composición que no contiene el componente B), es decir un PP, en particular en las formulaciones en las que no es necesario que contengan resinas epoxi. Además, los "indicadores" de dureza, los valores K1C y G1C (K1C indica el factor de la intensidad del estrés crítico y G1C indica la tasa de liberación de energía crítica) deben aumentarse comparado con los de las composiciones que no contienen componente B).

50 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición curable, que muestra tras el curado un módulo de flexión de 2800 MPa o superior, más preferiblemente 3000 MPa o superior, y lo más preferiblemente de 3500 MPa o superior, y valores de G1C por encima de 200 J/m², más preferiblemente por encima de 250 J/m² y lo más preferiblemente, por encima de 350 J/m² o incluso tan elevados como alrededor de al menos 400 J/m² o alrededor de al menos 450 J/m².

55 Como se indica, la invención también está relacionada con la utilización de las composiciones curables en la formación de preimpregnados o estopas impregnadas, formadas de una capa o haz de fibras en las que se ha introducido la composición curable por calor de la invención.

60 A este respecto, la invención está relacionada con los procesos para producir un preimpregnado o estopa impregnada. Uno de tales procesos incluye los pasos de (a) proporcionar una capa o haz de fibras; (b) proporcionar la composición curable por calor de la invención; y (c) unir la composición curable por calor y la capa o haz de fibras para formar un ensamblaje de un preimpregnado o estopa impregnada, respectivamente, y exponer el ensamblaje del preimpregnado o estopa impregnada resultante a unas condiciones de temperatura y presión elevadas

suficientes para que la composición curable por calor se introduzca en la capa o haz de fibras para formar un preimpregnado o estopa impregnada, respectivamente.

5 Otro de tales procesos para producir un preimpregnado o estopa impregnada, incluye los pasos de (a) proporcionar una capa o haz de fibras; (b) proporcionar la composición curable por calor de la invención en forma líquida, (c) pasar la capa o haz de fibras a través de la composición curable por calor líquida para introducir la composición curable por calor en la capa o haz de fibras; y (d) eliminar el exceso de la composición curable por calor del ensamblaje del preimpregnado o estopa impregnada.

10 La capa o haz de fibras puede obtenerse a partir de fibras unidireccionales, fibras tejidas, fibras troceadas, fibras no tejidas o fibras largas discontinuas.

15 La fibra escogida puede seleccionarse de entre carbono, vidrio, aramida, boro, polialquileño, cuarzo, polibenzimidazol, polieteretercetona, sulfuro de polifenileno, poli-p-fenileno benzobisoaxazol, carburo de silicona, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

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

25 Las composiciones de la invención (y los preimpregnados y estopas impregnadas preparadas a partir de éstas) son particularmente útiles en la fabricación y ensamblaje de las piezas de materiales compuestos para su utilización industrial y aeroespacial, la unión de piezas de materiales compuestos y metálicas, núcleos y rellenos del núcleo de estructuras en sándwich y superficies de materiales compuestos.

30 La composición de la invención puede estar en forma de adhesivo, sellante o recubrimiento, en cuyo caso puede incluir uno o más de entre un promotor de la adhesión, retardante de las llamas, un relleno (como el relleno inorgánico indicado anteriormente u otro diferente), un aditivo termoplástico, un diluyente reactivo o no reactivo, y un tixotropo. Además, las composiciones de la invención en forma de adhesivo pueden obtenerse como una película, en cuyo caso puede incluir un soporte hecho, por ejemplo, de nilón, vidrio, carbono, poliéster, polialquileño, cuarzo, polibenzimidazol, polieteretercetona, sulfuro de polifenileno, poli-p-fenileno benzobisoaxazol, carburo de silicona, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

35 Ejemplos

Síntesis de los prepolímeros de referencia

40 1.1 Síntesis del prepolímero de referencia nº 1 (R-PU I)

72,1 g de politetrahydrofurano ($M_n = 1000$ g/mol) y 0,5 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 13,2 g de diisocianato de 1,6-hexametileno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 16,6 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de dilaurato de dibutilestano (DBTL) a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó determinando el contenido de NCO en la mezcla. E El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

45 1.2 Síntesis del prepolímero de referencia nº 2 (R-PU II)

50 72,1 g de politetrahydrofurano ($M_n = 2000$ g/mol) y 0,5 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 19,5 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4'-MDI) mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 16,6 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a alrededor de 100 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

55 1.3 Síntesis del prepolímero de referencia nº 3 (R-PU-III) en una reacción de un paso aplicando una proporción molar de OH:NCO de 2:1, sin utilizar agente de finalización de extremos.

60 140,0 g de politetrahydrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) se fundieron a 90 °C, y se eliminó el agua. Se añadieron 8,8 g de diisocianato de 2,4-tolueno y alrededor de 30 mg de DBTL mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

65 1.4 Síntesis del prepolímero de referencia nº 4 (R-PU-IV) en una reacción de un paso aplicando una proporción

molar de OH:NCO de 2:1, sin utilizar agente de finalización de extremos.

140,0 g de politetrahydrofurano (Mn = 1400 g/mol) se fundieron a 90 °C, y se eliminó el agua. Se añadieron 12,5 g de 2,4-MDI y alrededor de 30 mg de DBTL mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C - 90°C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

Síntesis de los aditivos endurecedores de la presente invención

10 1.5 Síntesis del prepolímero nº 1 (PUI) utilizando PTHF 1000

72,6 g de politetrahydrofurano (Mn = 1000 g/mol) y 1.0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 32,2 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a alrededor de 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

20 1.6 Síntesis del prepolímero nº 2 (PU II) utilizando PTHF 1400

101,7 g de politetrahydrofurano (Mn = 1400 g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 33,2 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

30 1.7 Síntesis del prepolímero nº 3 (PU III) utilizando PTHF 1000/2000 (1:1)

48,4 g de politetrahydrofurano (Mn = 1000 g/mol), 48,4 g de politetrahydrofurano (Mn = 2000 g/mol), y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 33,2 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

40 1.8 Síntesis del prepolímero nº 4 (PU IV) utilizando PTHF 1400/2000 (1:1)

101,7 g de politetrahydrofurano (Mn = 1400 g/mol), 144,0 g de politetrahydrofurano (Mn = 2000 g/mol), y 2,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fusionaron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 54,2 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 66,4 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

50 1.9 Síntesis del prepolímero nº 5 (PU V) utilizando PTHF 1000/2000 (2:3)

29,0 g de politetrahydrofurano (Mn = 1000 g/mol), 87,2 g de politetrahydrofurano (Mn = 2000 g/mol), y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 33,2 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

60 1.10 Síntesis del prepolímero nº 7 (PU VII) utilizando PTHF 1400 y 2,4'-MDI

101,6 g de politetrahydrofurano (Mn = 1400 g/mol) y 1.0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 39,0 g de diisocianato de 2,4-metilendifenilo (2,4-MDI) mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 32,9 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a alrededor de 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre

restante.

1.11 Síntesis del prepolímero nº 8 (PU VIII) utilizando PPG 1000

5 77,5 g de polipropilenglicol ($M_n = 1000$ g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 33,2 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a alrededor de 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

1.12 Síntesis del prepolímero nº 9 (PU IX) utilizando TMP al 2 %

15 101,7 g de politetrahidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) y 2,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 29,0 g de diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 33,2 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a alrededor de 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

1.13 Síntesis del prepolímero nº 10 (PU X) utilizando n-butilamina como agente de finalización de extremos

25 101,7 g de politetrahidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 10,6 g de n-butilamina y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 30 minutos a alrededor de 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

1.14 Síntesis del prepolímero nº 11 (PU XI) utilizando n-butilamina/ bisfenol A (1/1 mol/mol) como agente de finalización de extremos

35 101,7 g de politetrahidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 5,3 g de n-butilamina, 16,4 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a alrededor de 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

1.15 Síntesis del prepolímero nº 12 (PU XII) utilizando 3-aminopropanol como agente de finalización de extremos

45 101,7 g de politetrahidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 11,0 g de 3-aminopropanol y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 30 minutos a alrededor de 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

1.16 Síntesis del prepolímero nº 13 (PU XIII) utilizando resorcinol como agente de finalización de extremos

55 101,7 g de politetrahidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 16,1 g de resorcinol y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C - 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

1.17 Síntesis del prepolímero nº 14 (PU XIV) utilizando cardanol como agente de finalización de extremos

65 101,7 g de politetrahidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción

del exceso de grupos isocianato, se añadieron 43,3 g de cardanol y alrededor de 30 mg de DBTL a 75°C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C – 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

5 1.18 Síntesis del prepolímero nº 15 (PU XV) sin TMP trifuncional

117,3 g de politetrahydrofurano (Mn = 1400 g/mol) se fundieron a 70°C, y se eliminó el agua. Se añadieron 27,1 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 33,2 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C – 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

15 1.19 Síntesis del prepolímero nº 16 (PU XVI) aplicando en el primer paso de síntesis una proporción molar de OH:NCO = 1:1,7

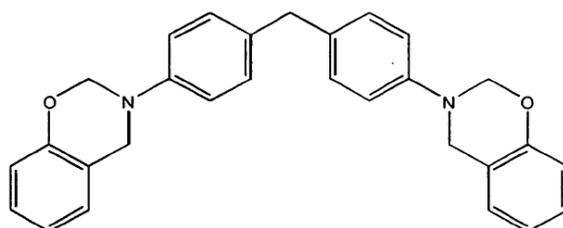
101,7 g de politetrahydrofurano (Mn = 1400 g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 24,8 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 27,1 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C – 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

25 1.120 Síntesis del prepolímero nº 17 (PU XVII) aplicando en el primer paso de síntesis una proporción molar de OH:NCO = 1:1,5

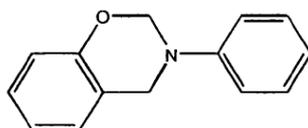
101,7 g de politetrahydrofurano (Mn = 1400 g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano se mezclaron y se fundieron a 70 °C, y se eliminó el agua. A esta mezcla, se añadieron 21,85 g de diisocianato de 2,4-tolueno mientras se mantuvo la agitación. La mezcla se agitó entonces durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción del exceso de grupos isocianato, se añadieron 19,4 g de bisfenol A y alrededor de 30 mg de DBTL a 75 °C, y la mezcla se agitó durante 2 horas a 85 °C – 90 °C. El progreso de la reacción se monitorizó mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contenía ningún grupo NCO libre restante.

35 Preparación / evaluación de las composiciones de la invención

Aquí se utilizan composiciones curables, lo que incluye la MDA-fenilbenzoxazina y N-fenilbenzoxazina como la resina con una matriz de benzoxazina N-arilada.

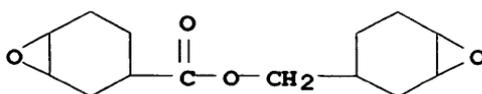


40 MDA-fenilbenzoxazina



N-fenilbenzoxazina

45 Adicionalmente, para la muestra 26 se utiliza un diepóxido cicloalifático disponible bajo el nombre comercial Cyacure UVR 6110 de Dow Chemical Company (a partir de ahora, CY).



50 Diepóxido cicloalifático (CY)

La muestra 1 (como muestra control) consiste en sólo MDA-fenilbenzoxazina.

5 Para analizar las propiedades de endurecimiento de los prepolímeros anteriormente descritos, se prepararon mezclas de MDA-fenilbenzoxazina con diferentes cantidades de los prepolímeros simplemente mezclando la benzoxazina con el respectivo prepolímero y aplicando vacío (< 1 mbar) entre 105 y 115 °C durante alrededor de 15 y 30 minutos mientras se mantuvo la agitación, hasta que el prepolímero se disolvió de forma homogénea en la benzoxazina. La formulación así preparada se almacenó en un contenedor sellado a temperatura ambiente.

10 Las muestras 2 y 3 son muestras control que comprenden un 80% en peso de MDA-fenilbenzoxazina y un 20% en peso de prepolímeros preparadas utilizando diisocianatos simétricos, es decir con dos grupos isocianato de reactividad idéntica. El prepolímero utilizado en la muestra 2 es el R-PU I y el prepolímero utilizado en la muestra 3 es el R-PU II.

15 Las muestras de acuerdo con la invención son las muestras de 4 a 18. La Muestra 4 es una mezcla 80/20 (p/p) de MDA-fenilbenzoxazina y PU I. Las muestras 5, 6 y 7 son mezclas 90/10 (p/p), 80/20 (p/p) y 70/30 (p/p) de MDA-fenilbenzoxazina y PU II. Las muestras de 8 a 18 contienen un 80% en peso de MDA-fenilbenzoxazina y un 20% en peso de un endurecedor del prepolímero. El endurecedor del prepolímero de la muestra 8 es el PU III, de la muestra 9 es el PU IV, de la muestra 10 es el PU V, de la muestra 11 es el PU VII, de la muestra 12 es el PU VIII, de la muestra 13 es el PU IX, de la muestra 14 es el PU X, de la muestra 15 es el PU XI, de la muestra 16 es el PU XII, de la muestra 17 es el PU XIII y de la muestra 18 es el PU XIV.

20 Las muestras de 19 a 21 contienen un 80% en peso de MDA-fenilbenzoxazina y un 20% en peso de un endurecedor del prepolímero. El endurecedor del prepolímero de la muestra 19 es el PU XV, de la muestra 20 es el PU XVI y de la muestra 21 es el IPU XVII.

25 Las muestras 22 y 23 contienen un 80% en peso de MDA-fenilbenzoxazina y un 20% en peso de un endurecedor del prepolímero de referencia. El endurecedor del prepolímero de la muestra 22 es el R-PU III y de la muestra 23 es el R-PU IV.

30 La muestra 24 describe una mezcla 80/20 (p/p) de una mezcla de resina benzoxazina y un endurecedor del prepolímero PU II. La mezcla de resina benzoxazina es 60/40 (p/p) de MDA-fenilbenzoxazina y N-fenilbenzoxazina.

35 La muestra 25 describe una mezcla 80/20 (p/p) de una mezcla de resina benzoxazina y un endurecedor del prepolímero PU IV. La mezcla de resina benzoxazina es 60/40 (p/p) de MDA-fenilbenzoxazina y N-fenilbenzoxazina.

La muestra 26 describe una mezcla 70/20/10 (p/p/p) de una mezcla de resina benzoxazina, diepóxido cicloalifático CY y un endurecedor del prepolímero PU II. La mezcla de resina benzoxazina es 60/40 (p/p) de MDA-fenilbenzoxazina y N-fenilbenzoxazina.

40 Las composiciones curables se curaron en contenedores sellados en un horno de secado de aire circulante a 180 °C durante 3 horas. A continuación se tomaron las muestras del horno de secado, se sacaron del contenedor y se enfriaron hasta temperatura ambiente.

45 Las muestras curadas se caracterizaron utilizando los siguientes métodos analíticos: las temperaturas de transición vítrea se obtuvieron mediante un análisis dinámico-mecánico-térmico (DMTA) de las muestras cortadas a un tamaño de 35 mm x 10 mm x 3,2 mm. Las muestras se calentaron a 25 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura final de 250 °C. Las temperaturas de transición vítrea se obtuvieron a partir del valor máximo de los diagramas del módulo de pérdida frente a temperatura. La fuerza de flexión y el módulo de flexión se determinaron de acuerdo con el ASTM D790 utilizando muestras de un tamaño de 90 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, extensión = 50,8 mm, velocidad = 1,27 mm/min. Los valores K1c y G1c se determinaron de acuerdo con el ASTM D5045-96 utilizando el denominado ensayo de torsión de la muesca en un único borde (del inglés "*single edge notch bending*") (SENB) en especímenes de tamaño 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm.

Tabla 1

Muestra	Tg [°C]	Fuerza de flexión [MPa]	Módulo de flexión [MPa]	K1c [MPa m ^{0.5}]	G1c [J/m ²]	Homogeneidad
1	200	170	4650	0,78	115	N/A
2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	No
3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	No
4	182	145	3900	1,01	230	Si
5	195	150	3700	1,03	252	Si
6	193	130	4000	1,22	327	Si
7	186	105	2800	1,35	571	Si
8	195	130	3950	0,99	218	Si
9	199	135	3500	1,27	404	Si

Muestra	Tg [°C]	Fuerza de flexión [MPa]	Módulo de flexión [MPa]	K1c [MPa m ^{0.5}]	G1c [J/m ²]	Homogeneidad
10	192	70	3400	1,18	359	Si
11	n.d.	135	3300	1,29	442	Si
12	n.d.	125	3550	1,00	247	Si
13	n.d.	130	3700	1,30	401	Si
14	n.d.	130	3400	1,17	353	Si
15	n.d.	120	3000	1,13	373	Si
16	n.d.	115	2800	1,18	436	Si
17	n.d.	110	3050	1,28	471	Si
18	189	125	3100	1,25	421	Si
19	n.d.	130	3100	1,21	414	Si
20	192	120	3350	1,07	300	Si
21	n.d.	130	3250	1,23	408	Si
22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	No
23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	No
24	153	130	3250	1,52	625	Si
25	152	135	3700	1,63	635	Si
26	186	160	3950	1,00	210	Si

Las muestras 2 y 3 no son compatibles con la benzoxazina N-arilada, como se aprecia por la falta de homogeneidad. El curado de estas muestras da lugar a productos con superficies pegajosas.

5 Sin embargo, las muestras basadas en prepolímeros como endurecedores, en las que los prepolímeros se sintetizaron utilizando diisocianatos con dos grupos isocianato con diferente reactividad, son homogéneas y no muestran superficies pegajosas. Además las muestras de 4 a 18 muestran un aumento significativo de los valores G1c, lo que indica un aumento de la fuerza de impacto. Sorprendentemente, no existe o casi no existe un efecto sobre la temperatura de transición vítrea. Además, el descenso de la fuerza de flexión y del módulo de flexión es muy bajo.

10 La comparativa de las muestras de 5 a 7 muestra que un aumento del contenido de endurecedor del prepolímero al 30% en peso da lugar a productos curados que muestran un valor G1c muy elevado. Sin embargo, la fuerza de flexión y en particular el módulo de flexión se encuentran significativamente reducidos.

15 Una comparativa de las muestras 6, 14 y 15 muestra la influencia de la molécula de finalización de los extremos utilizada para finalizar los grupos isocianato libres en la síntesis de los prepolímeros. Mientras en la muestra 6 se utiliza bisfenol A como finalizador único en la síntesis del prepolímero, para la preparación del prepolímero de la muestra 14 se utilizó una mezcla 50/50 (molar ratio 1:1) de bisfenol A y n-butilamina. En la muestra 15, el prepolímero utilizado solo se encontraba finalizado con n-butilamina. La mayor influencia se observa en el módulo de flexión, que se reduce cuando se reemplaza el bisfenol A con n-butilamina. Sin embargo, los prepolímeros finalizados con n-butilamina siguen siendo adecuados, aunque no son preferibles. Por lo tanto, los finalizadores de extremos fenólicos son preferibles en la presente invención. Esto es incluso más importante en la muestra 16, en la que se utiliza un prepolímero que está finalizado con un 3-aminopropanol, que aun muestra un valor G1c muy bueno, pero un módulo de flexión relativamente pobre.

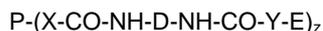
Las muestras 22 y 23 no son compatibles con las benzoxazina N-ariladas, como lo indica la falta de homogeneidad.

30 Las muestras de 24 a 26 muestran que los productos curados de mezclas de resinas benzoxazina N-ariladas y mezclas de resina benzoxazina N-arilada y una resina epoxi, en la que cada mezcla comprende un endurecedor del prepolímero de la presente invención, muestran valores G1c muy elevados.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:

- A) un componente benzoxazina N-arilada, y
B) un prepolímero de la siguiente estructura general:



en la que

P es un residuo z-valente de un oligómero o polímero,

X e Y independientemente se seleccionan de entre el grupo que consiste en NR, O y S, en la que R' es hidrógeno o un residuo seleccionado de entre el grupo que consiste en un residuo alifático, heteroalifático, aralifático, heteroaralifático, aromático y heteroaromático,

D es un residuo divalente de un diisocianato, que comprende dos grupos isocianato con diferente reactividad, a partir del que los dos grupos isocianato con diferente reactividad se han eliminado para formar dos puntos de unión (valencias),

E es un residuo de finalización del extremo, seleccionado de entre el grupo que consiste en un residuo alifático, heteroalifático, aralifático, heteroaralifático, aromático y heteroaromático, y

z es un número entero de 1 a 12.

2. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que P se selecciona de entre el grupo que consiste en residuos poliéter y residuos poliéster.

3. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en la que X e Y independientemente son NH y/o O.

4. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, en la que D es un residuo obtenido eliminando los dos grupos isocianato de un diisocianato seleccionados de entre el grupo que consiste en 2,4-toluendiisocianato (2,4-TDI), 1,8-diisocianato de naftaleno (1,8-NDI), diisocianato de 2,4'-metilendifenilo (2,4'-MDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, productos de hidrogenación de los diisocianatos aromáticos anteriormente mencionados, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de 2-butil-2-etilpentametileno y diisocianato de lisina.

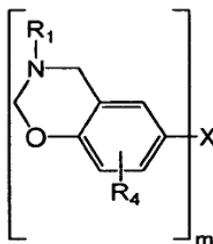
5. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en la que E es un residuo aromático que comprende grupos hidroxilo fenólicos.

6. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, en la que z es un número entero de 2 a 6.

7. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, en la que P es un poliéter, X e Y son O, D es un residuo obtenido eliminando los dos grupos isocianato del 2,4-toluendiisocianato o diisocianato de 2,4'-metilendifenilo, E es un residuo aromático que comprende un grupo hidroxilo fenólico, y z = 2 o 3.

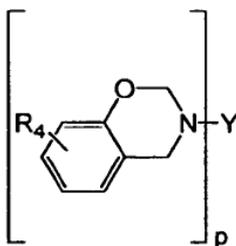
8. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en la que P es un residuo trivalente (z=3) derivado a partir de trimetilolpropano.

9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, en la que el componente benzoxazina N-arilada comprende una o más



en la que m es 1-4, X se selecciona de entre un enlace directo (cuando m es 2), alquilo (cuando m es 1), alquileno (cuando m es 2-4), carbonilo (cuando m es 2), oxígeno (cuando m es 2), tiol (cuando m es 1), azufre (cuando m es 2), sulfóxido (cuando m es 2), y sulfona (cuando m es 2), R¹ es arilo, y R⁴ se selecciona de entre hidrógeno,

halógeno, alquilo, alqueniilo, o R^4 es un residuo divalente que crea un residuo naftoxazina a partir de la estructura benzoxazina, o



- 5 en la que p es 2, Y se selecciona de entre el grupo que consiste en bifenilo (cuando p es 2), difenilo metano (cuando p es 2), difenilo isopropano (cuando p es 2), sulfuro de difenilo (cuando p es 2), sulfóxido de difenilo (cuando p es 2), difenilo sulfona (cuando p es 2), y difenilo cetona (cuando p es 2), y R^4 se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueniilo.
- 10 10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, en la que el componente benzoxazina N-arilada está presente en una cantidad en el rango de alrededor del 50 a alrededor del 95 por ciento en peso, en base al peso total de la composición.
- 15 11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 10, que además contiene un componente de resina epoxi.
12. Un producto de reacción curado de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11.
- 20 13. El producto de reacción curado de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende una capa o haz de fibras infundada con la composición de cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11 previamente al curado.
14. Un proceso para producir el producto de reacción curado de la reivindicación 13, cuyos pasos comprenden:
- 25 A) proporcionar una capa o haz de fibras;
 B) proporcionar la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11;
 C) unir la composición y la capa o haz de fibras para formar un ensamblado,
 D) opcionalmente eliminar el exceso de composición curable con calor del ensamblado exponiendo el ensamblado resultante a unas condiciones de temperatura y presión elevadas, suficientes para infundir la capa o haz de fibras
- 30 con la composición curable con calor para formar el producto de reacción curado.
15. Una composición adhesiva, sellante o de recubrimiento que comprende o que consiste en la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11.