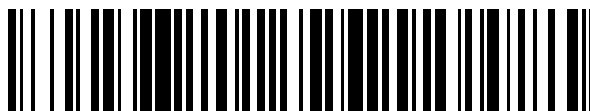


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 166**

51 Int. Cl.:

C08G 59/24 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

D06N 3/12 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

C08K 5/35 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2011 E 11820369 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2609136**

54 Título: **Sistema a base de benzoxazina formulada para aplicaciones e transporte**

30 Prioridad:

25.08.2010 US 376779 P

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

26.02.2015

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS
LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Wodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

HOGUE, JAMES

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 530 166 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).

SISTEMA A BASE DE BENZOXAZINA FORMULADA PARA APLICACIONES DE TRANSPORTE**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

Esta divulgación se refiere a una composición termoendurecible libre de halógenos a base de benzoxazina, que puede curarse a bajas temperaturas para formar redes poliméricas inflamables, que presenta propiedades mecánicas y térmicas potenciadas. Las composiciones termoendurecibles libres de halógenos a base de benzoxazina pueden usarse en métodos para la producción de artículos compuestos útiles en diversas aplicaciones, tales como en aplicaciones aeroespaciales, de automóviles, ferroviarias y marítimas.

Antecedentes de la invención

Los artículos compuestos se componen normalmente por dos componentes primarios: una matriz de resina continua y fibras de refuerzo. A menudo se requiere que tales artículos compuestos actúen en entornos exigentes, como aplicaciones aeroespaciales y de automóviles, y por tanto sus características y límites físicos y térmicos son de importancia fundamental.

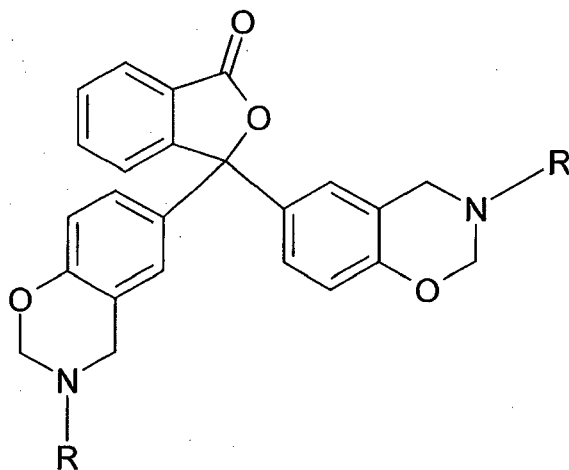
Se conocen bien resinas fenólicas para su uso como resina en la producción de artículos compuestos debido a sus excelentes propiedades con respecto a fuego, humo y toxicidad (FST), buena resistencia química, temperaturas/tiempos de curado necesarios moderadamente bajos y propiedades físicas aceptables. Sin embargo, también se conoce que son bastante difíciles de procesar debido a sus altas viscosidades y alto contenido en porosidad. Además, los problemas de toxicidad pueden ser preocupantes.

Recientemente, se han empleado compuestos de benzoxazina y composiciones de los mismos para producir productos preimpregnados, materiales laminados y materiales compuestos estructurales mediante procedimientos de impregnación e infusión (véanse, por ejemplo la patente estadounidense n.º 4.607.091; la patente estadounidense n.º 5.200.452; la patente estadounidense n.º 6.207.786; el documento WO 2005/019291; el documento WO 2006/035021; el documento US 2008/302471, el documento WO 2007/064801; y el documento WO 2010/031826). Estos compuestos y composiciones presentan propiedades de manipulación y curado mejoradas, tales como baja viscosidad, ausencia de desprendimiento de componentes volátiles durante el curado, contracción cercana a cero, alta temperatura de transición vítrea, resistencia química y eléctrica excelentes y retardo de la llama. Sin embargo, estos compuestos de benzoxazina son normalmente materiales latentes; por tanto, requieren altas temperaturas para gelificarse y curarse. Por tanto, sería deseable desarrollar una composición a base de benzoxazina alternativa que pueda curarse de manera relativamente rápida, a temperaturas inferiores a las usadas convencionalmente, pero que todavía presente propiedades de manipulación y curado excelentes de modo que pueda usarse en la conformación de artículos compuestos empleados en entornos exigentes.

40 Sumario de la invención

Un aspecto de la presente divulgación proporciona una composición termoendurecible libre de halógenos que contiene:

(a) un compuesto de benzoxazina de fórmula (I)

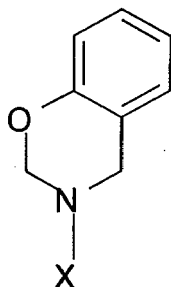


(I),

en la que cada R es, independientemente entre sí, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, alquilo C₁-C₈ no sustituido o

sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ no sustituido o sustituido;

(b) un monómero de monobenzoxazina de fórmula (II)



(II)

en la que X es un grupo alifático o aromático; y

(c) un naftaleno-epóxido.

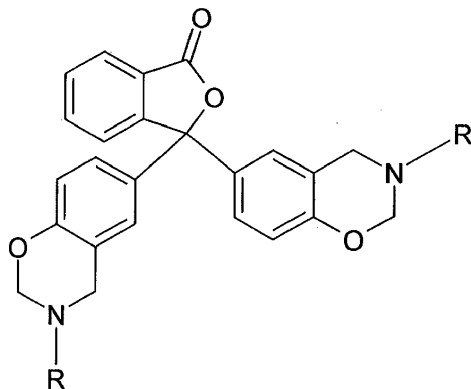
La presente divulgación también proporciona métodos para producir artículos compuestos usando la composición termoendurecible libre de halógenos así como artículos compuestos preparados a partir de tales métodos.

Descripción detallada de la invención

En general, la presente divulgación proporciona una composición termoendurecible libre de halógenos que incluye: (a) un compuesto de benzoxazina; (b) un monómero de monobenzoxazina; y (c) un naftaleno-epóxido. Se ha encontrado sorprendentemente que la composición termoendurecible libre de halógenos presenta reactividad mejorada a temperaturas inferiores a las usadas durante el curado de composiciones a base de benzoxazina convencionales. Además, se ha encontrado sorprendentemente que la composición termoendurecible libre de halógenos de la presente divulgación presenta una latencia y una estabilidad de almacenamiento inusualmente altas. Por tanto, la composición puede almacenarse en un recipiente y enviarse a los usuarios para proporcionar facilidad de uso así como ventajas económicas. Además, la composición termoendurecible libre de halógenos, tras el curado, proporciona un producto curado que presenta un equilibrio excelente de propiedades mecánicas y químicas incluyendo, por ejemplo, una alta temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de descomposición (T_d), alta resistencia a la tracción, bajo coeficiente de expansión térmica y buenas flexibilidad y propiedades con respecto a FST. Por consiguiente, puede usarse en una variedad de aplicaciones que requieren que una composición presente una alta temperatura de transición vítrea y resistencia a la exfoliación y pegajosidad y drapeado potenciados cuando se cura a temperaturas relativamente bajas. La composición termoendurecible libre de halógenos es particularmente adecuada en diversas aplicaciones de transporte, por ejemplo, aplicaciones aeroespaciales, de automóviles, ferroviarias y marítimas.

Compuesto de benzoxazina

La composición termoendurecible libre de halógenos de la presente divulgación incluye desde aproximadamente 5-50 partes en peso, preferiblemente desde aproximadamente 10-40 partes en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente 15-30 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos, de un compuesto de benzoxazina de fórmula (I)



(I)

en la que cada R es, independientemente entre sí, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, alquilo C₁-C₈ no sustituido o

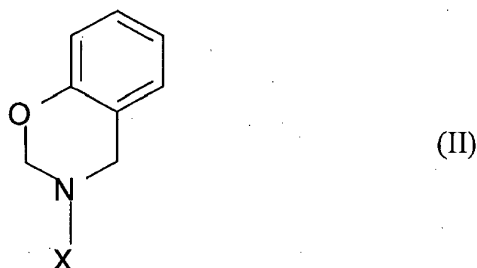
sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ no sustituido o sustituido. Los sustituyentes adecuados en los grupos R incluyen amino, alquilo C₁-C₄ y alilo. Pueden estar presentes de uno a cuatro sustituyentes en el grupo R. Preferiblemente, los grupos R son iguales y más preferiblemente son fenilo.

Los compuestos de benzoxazina están disponibles comercialmente de varias fuentes incluyendo, pero sin limitarse a, Huntsman Advanced Materials Americas LLC. Alternativamente, los compuestos de benzoxazina pueden obtenerse haciendo reaccionar fenoltaleína con un aldehído, por ejemplo, formaldehído y una amina primaria, en condiciones en las que se elimina agua. La razón molar de fenoltaleína con respecto a aldehído puede ser de desde aproximadamente 1:3 hasta 1:10, preferiblemente desde aproximadamente 1:4 hasta 1:7, y más preferiblemente desde aproximadamente 1:4,5 hasta 1:5. La razón molar de fenoltaleína con respecto a reactante de amina primaria puede ser de desde aproximadamente 1:1 hasta 1:3, preferiblemente desde aproximadamente 1:1,4 hasta 1:2,5, y más preferiblemente desde aproximadamente 1:2,1 hasta 1:2,2. Los ejemplos de aminas primarias incluyen: mono o diaminas aromáticas, aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas y monoaminas heterocíclicas; por ejemplo, anilina, o-, m- y p-fenilendiamina, bencidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, ciclohexilamina, butilamina, metilamina, hexilamina, alilamina, furfurilamina, etilendiamina y propilendiamina. Las aminas pueden estar sustituidas, en su parte de carbono respectiva, con alquilo C₁-C₈ o alilo. Las aminas primarias preferidas son según la fórmula general R_aNH₂, en la que R_a es alilo, fenilo no sustituido o sustituido, alquilo C₁-C₈ no sustituido o sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ no sustituido o sustituido. Los sustituyentes adecuados en el grupo R_a incluyen amino, alquilo C₁-C₄ y alilo. Normalmente, pueden estar presentes de uno a cuatro sustituyentes en el grupo R_a. Preferiblemente R_a es fenilo.

Monómero de monobenzoxazina

La composición termoendurecible libre de halógenos de la presente divulgación también incluye desde aproximadamente 5-50 partes en peso, preferiblemente desde aproximadamente 15-45 partes en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente 20-40 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos de un monómero de monobenzoxazina. Tal como se usa en el presente documento, el término "monómero de monobenzoxazina" se refiere a un monómero que tiene un grupo benzoxazina por molécula.

El monómero de monobenzoxazina puede representarse por la fórmula general (II)



en la que X es un grupo alifático o aromático. Según una realización, X es alilo, fenilo no sustituido o sustituido, grupo alquilo C₁-C₈ no sustituido o sustituido, o grupo cicloalquilo C₃-C₈ no sustituido o sustituido. Los sustituyentes adecuados en el grupo X incluyen amino, alquilo C₁-C₄ y alilo. Normalmente, pueden estar presentes de uno a cuatro sustituyentes en los grupos X sustituidos. Preferiblemente X es fenilo.

El monómero de monobenzoxazina puede obtenerse mediante la reacción de un compuesto de fenol monohidroxilado, un aldehído y una amina primaria con eliminación de agua. La razón molar de compuesto de fenol monohidroxilado con respecto a aldehído puede ser de desde aproximadamente 1:2 hasta aproximadamente 1:2,4, preferiblemente desde aproximadamente 1:2,2 hasta aproximadamente 1:2,35, y la razón molar de compuesto de fenol con respecto a reactante de amina primaria puede ser de desde aproximadamente 1:1.

El compuesto de fenol monohidroxilado puede tener desde 6 hasta 12 átomos de carbono, más preferiblemente 6 átomos de carbono, y puede estar sustituido o no sustituido. Preferiblemente, un sustituyente, si está presente, está en la posición meta. Los ejemplos del compuesto de fenol monohidroxilado incluyen fenol, m- y p-cresol, m- y p-etilfenol, m- y p-isopropilfenol, m- y p-metoxifenol, m- y p-etoxifenol, m- y p-isopropiloxifenol, m- y p-clorofenol, 1- y 2-naftol y mezclas de los mismos.

El aldehído puede tener desde 1 hasta 6 átomos de carbono. Preferiblemente, el aldehído es formaldehído, disponible o bien como disolución en agua o bien como paraformaldehído que se descompone para dar formaldehído.

Los ejemplos de aminas primarias incluyen las mencionadas anteriormente, por ejemplo: mono o diaminas aromáticas, aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas y monoaminas heterocíclicas; por ejemplo, anilina, o-, m- y p-fenilendiamina, bencidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, ciclohexilamina, butilamina, metilamina, hexilamina,

alilamina, furfurilamina, etilendiamina y propilendiamina. Las aminas pueden estar sustituidas, en su parte de carbono respectiva, con alquilo C₁-C₈ o alilo. Las aminas primarias preferidas son según la fórmula general R_bNH₂, en la que R_b es alilo, fenilo no sustituido o sustituido, alquilo C₁-C₈ no sustituido o sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ no sustituido o sustituido. Los sustituyentes adecuados en el grupo R_b incluyen amino, alquilo C₁-C₄ y alilo. Normalmente, pueden estar presentes de uno a cuatro sustituyentes en los grupos R_b sustituidos. Preferiblemente R_b es fenilo.

El tiempo de reacción puede variar ampliamente con la concentración de reactante, la reactividad y la temperatura. Por ejemplo, los tiempos de reacción pueden variar desde unos pocos minutos para reacciones sin disolvente hasta unas pocas horas, por ejemplo de 2 horas a 10 horas, para reacciones diluidas. Si se usa una disolución a base de agua de formaldehído como aldehído, entonces puede usarse un disolvente orgánico miscible en agua. Si uno o más reactantes son líquidos, pueden usarse para disolver el/los otro(s) reactante(s). Si todos los reactantes son sólidos, pueden premezclarse en primer lugar y luego fundirse o fundirse en primer lugar y luego premezclarse. La temperatura de la reacción puede determinarse mediante experimentación rutinaria observando la formación de monobenzoxazina y productos menos deseados y entonces optimizando la temperatura y el tiempo para el producto deseable. Según una realización, la temperatura de reacción puede oscilar entre aproximadamente 0°C-250°C, preferiblemente entre aproximadamente 50°C-150°C, y más preferiblemente entre aproximadamente 80°C-120°C. La reacción de síntesis de monobenzoxazina puede realizarse a presión atmosférica o a presiones de hasta aproximadamente 100 psi.

Según otra realización, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser un disolvente aromático, por ejemplo tolueno o xileno, dioxano, una cetona, por ejemplo metil isobutil cetona, o un alcohol, por ejemplo isopropanol, sec-butanol o alcohol amílico. El disolvente orgánico también puede ser una mezcla de disolventes orgánicos.

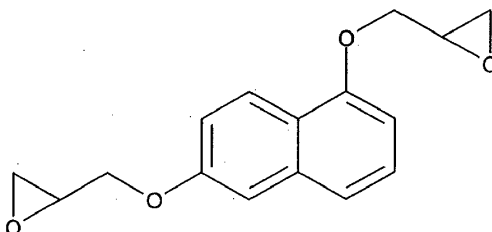
Naftaleno-epóxido

La composición termoendurecible libre de halógenos de la presente divulgación también incluye desde aproximadamente 1-50 partes en peso, preferiblemente desde aproximadamente 5-45 partes en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente 10-20 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos, de un naftaleno-epóxido.

El naftaleno-epóxido puede ser cualquier compuesto que tiene al menos un anillo de naftaleno con al menos un grupo epoxi sustituido en el mismo. El anillo de naftaleno puede incluir más de un grupo epoxi, prefiriéndose dos o tres grupos epoxi. Los grupos epoxi pueden estar unidos al anillo de naftaleno en cualquier posición adecuada en cualquier combinación. En otra realización, el anillo de naftaleno también puede tener uno o más sustituyentes distintos de epoxi unidos en cualquiera de los sitios no sustituidos con epoxi. Los sustituyentes distintos de epoxi pueden ser, pero no se limitan a, radicales hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alqueno, alquino, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralquilo, halo, nitro o ciano. Los sustituyentes pueden ser sustituyentes lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos. Además, los sustituyentes pueden ser iguales o seleccionarse independientemente.

Por tanto, en una realización, el naftaleno-epóxido puede formarse a partir de una unidad monomérica que comprende un anillo de naftaleno con al menos un grupo epoxi sustituido en el mismo. El naftaleno-epóxido puede basarse en una unidad monomérica que comprende más de un grupo epoxi y por tanto pueden seleccionarse monómeros epoxídicos di, tri y tetrafuncionales en cualquier combinación. Los naftaleno-epóxidos adecuados pueden incluir los derivados de dihidroxinaftaleno, trihidroxinaftaleno o tetrahidroxinaftaleno.

En una realización preferida, el naftaleno-epóxido se deriva de dihidroxinaftaleno. Los precursores de dihidroxinaftaleno específicos que pueden usarse para producir el naftaleno-epóxido incluyen, por ejemplo, 1,2-dihidroxinaftaleno, 1,3-dihidroxinaftaleno, 1,4-dihidroxinaftaleno, 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno, 2,3-dihidroxinaftaleno y 2,7-dihidroxinaftaleno. En otra realización preferida, el naftaleno-epóxido se representa por la fórmula



que está disponible comercialmente de Huntsman Advanced Materials LLC como epóxido Araldite® MY 816.

Opcionalmente, la composición termoendurecible libre de halógenos también puede incluir al menos uno de un

disolvente, un catalizador, un retardador de la llama y cargas.

Los ejemplos de disolventes útiles en la composición termoendurecible incluyen, pero no se limitan a, metil etil cetona, acetona, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, pentanol, butanol, dioxolano, isopropanol, metoxipropanol, acetato de metoxipropanol, dimetilformamida, glicoles, acetatos de glicol, tolueno y xileno y mezclas de los mismos. La composición termoendurecible puede incluir desde aproximadamente 5-30 partes en peso del disolvente, por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos.

Los ejemplos de catalizadores incluyen, pero no se limitan a, ácido tiodipropiónico, fenoles, tiodifenolbenzoxazina, sulfonilbenzoxazina, sulfonilo y difenol. La composición termoendurecible puede incluir desde aproximadamente 0,001-15 partes en peso del catalizador, por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos.

Los ejemplos de retardadores de la llama incluyen, pero no se limitan a, retardadores de la llama a base de fósforo tales como DOPO (10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantreno), retardador de la llama Fyrox® PMP (un aditivo de organofósforo reactivo modificado con grupos hidroxilo en los extremos de su cadena), CN2645A (un material a base de óxido de fosfina y que contiene funcionalidad fenólica, disponible de Great Lakes Chemical Corp.), retardadores de la llama Exolit (disponibles de Clariant) y ferroceno. La composición termoendurecible puede incluir desde aproximadamente 0,1-50 partes en peso del retardador de la llama, por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos.

Los ejemplos de cargas incluyen, pero no se limitan a, poli(fosfatos de amonio), plastificantes, compuestos que contienen fósforo orgánicos e inorgánicos, microesferas huecas y polvos de metal. La composición termoendurecible puede incluir desde aproximadamente 0,001-10 partes en peso de cargas, por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos.

La composición termoendurecible libre de halógenos de la presente divulgación puede prepararse de manera conocida, por ejemplo, mezclando los componentes juntos en cualquier orden usando dispositivos habituales, tales como un recipiente con agitación, una varilla de agitación, un molino de bolas, una mezcladora de muestras, una mezcladora estática o una mezcladora horizontal con cinta helicoidal. En una realización, la composición se formula de tal manera que la razón en peso del compuesto de benzoxazina de fórmula (I) más el monómero de monobenzoxazina de fórmula (II) con respecto al naftaleno-epóxido es de aproximadamente 15:85 a aproximadamente 85:15. En otra realización, la composición termoendurecible libre de halógenos se formula de modo que la razón en peso del compuesto de benzoxazina de fórmula (I) más el monómero de monobenzoxazina de fórmula (II) con respecto al naftaleno-epóxido es de aproximadamente 25:75 a aproximadamente 75:25. En aún otra realización, la composición termoendurecible libre de halógenos se formula de modo que la razón en peso del compuesto de benzoxazina de fórmula (I) más el monómero de monobenzoxazina de fórmula (II) con respecto al naftaleno-epóxido es de aproximadamente 50:50. Según otra realización, la composición termoendurecible libre de halógenos de la presente divulgación se prepara mezclando juntos desde aproximadamente 5-50 partes en peso del compuesto de benzoxazina de fórmula (I), desde aproximadamente 5-50 partes en peso del monómero de monobenzoxazina de fórmula (II), y desde aproximadamente 1-50 partes en peso del naftaleno-epóxido, por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos. Una vez formulada, la composición puede envasarse en una variedad de recipientes tales como recipientes de acero, de estaño, de aluminio, de plástico, de vidrio o de cartón.

La composición termoendurecible libre de halógenos puede aplicarse a un sustrato y curarse a temperaturas mayores de aproximadamente 80°C. Curando térmicamente la composición termoendurecible libre de halógenos de la presente divulgación a temperaturas mayores de aproximadamente 80°C, preferiblemente a una temperatura de más de aproximadamente 90°C a menos de aproximadamente 150°C, puede obtenerse un artículo compuesto inflamable mediante técnicas bien conocidas en la industria, por ejemplo, pultrusión, infusión, moldeo, encapsulamiento o recubrimiento. Por tanto, según otra realización, la composición termoendurecible libre de halógenos de la presente divulgación puede usarse en métodos para fabricar artículos compuestos con retardo de la llama, tales como piezas coladas, productos preimpregnados, láminas de encolado, materiales laminados y materiales laminados revestidos con chapas metálicas. Tal como se usa en el presente documento, "con retardo de la llama" significa que cumple el criterio patrón V0 de la norma UL 94.

Las propiedades de los artículos compuestos con retardo de la llama pueden adaptarse para determinadas aplicaciones mediante la adición de fibras de refuerzo. Los ejemplos de fibras de refuerzo incluyen fibras de vidrio, de cuarzo, de carbono, de alúmina, cerámicas, metálicas, de aramida, naturales (por ejemplo lino, yute, sisal, cáñamo), papel, fibras acrílicas y de polietileno y mezclas de las mismas. Las fibras de refuerzo pueden estar en cualquiera de diversos modos, por ejemplo, como una hebra o una mecha formada mediante la disposición en paralelo de fibras continuas o fibras discontinuas (fibras cortas) en una dirección, tela tal como material textil tejido o estera, trenzas, material similar a estera dispersado de manera unidireccional, bidireccional, al azar, pseudoisotrópica o tridimensional, entramado heterogéneo o material de malla, y material tridimensional tal como material textil tejido triaxialmente.

Por tanto, en otro aspecto, se proporciona un método para producir un artículo compuesto con retardo de la llama que incluye las etapas de: (i) proporcionar una capa o haz de fibras de refuerzo; (ii) proporcionar la composición termoendurecible libre de halógenos; (iii) poner en contacto las fibras de refuerzo con la composición termoendurecible libre de halógenos para recubrir y/o impregnar las fibras de refuerzo; y (iv) curar las fibras de refuerzo recubiertas y/o impregnadas a una temperatura de al menos aproximadamente 80°C.

El recubrimiento y/o la impregnación pueden realizarse mediante o bien un método en húmedo o bien un método de fusión en caliente. En el método en húmedo, la composición termoendurecible libre de halógenos se disuelve en primer lugar en un disolvente para disminuir su viscosidad, tras lo cual se realiza el recubrimiento y/o la impregnación de las fibras de refuerzo y se elimina el disolvente por evaporación usando un horno o similar. En el método de fusión en caliente, puede realizarse el recubrimiento y/o la impregnación recubriendo y/o impregnando directamente las fibras de refuerzo con la composición termoendurecible que se ha calentado para reducir su viscosidad, o alternatively, puede producirse en primer lugar una película recubierta de la composición termoendurecible sobre papel antiadhesivo o similar, y se coloca la película sobre uno o ambos lados de las fibras de refuerzo y se aplican calor y presión para realizar el recubrimiento y/o la impregnación de la composición. Se prefiere el método de fusión en caliente puesto que no hay disolvente residual.

Según otro aspecto, se proporciona un método para producir un artículo compuesto con retardo de la llama en un sistema de RTM. El procedimiento incluye las etapas de: a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras de refuerzo en un molde; b) inyectar la composición termoendurecible libre de halógenos en el molde, c) permitir que la composición termoendurecible impregne la preforma de fibra; y d) calentar la preforma impregnada con resina a una temperatura de al menos aproximadamente 80°C, preferiblemente de al menos aproximadamente 90°C a aproximadamente 150°C durante un periodo de tiempo para producir un artículo sólido al menos parcialmente curado; y e) someter opcionalmente el artículo sólido parcialmente curado a operaciones de tras el curado para producir el artículo compuesto con retardo de la llama.

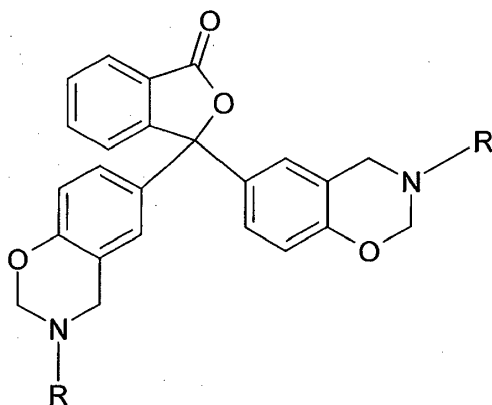
En una realización alternativa, la presente divulgación proporciona un método para conformar un artículo compuesto con retardo de la llama en un sistema de VaRTM. El procedimiento incluye las etapas de a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras de refuerzo en un molde; b) inyectar la composición termoendurecible libre de halógenos en el molde; c) reducir la presión dentro del molde; d) mantener el molde a aproximadamente la presión reducida; e) permitir que la composición termoendurecible impregne la preforma de fibra; y f) calentar la preforma impregnada con resina a una temperatura de al menos aproximadamente 80°C, preferiblemente de al menos aproximadamente 90°C a aproximadamente 150°C durante un periodo de tiempo para producir un artículo sólido al menos parcialmente curado; y e) someter opcionalmente el artículo sólido al menos parcialmente curado a operaciones de tras el curado para producir el artículo compuesto con retardo de la llama.

Además de los sistemas de RTM y VaRTM, la composición termoendurecible puede usarse en otros métodos y sistemas para producir artículos compuestos con retardo de la llama incluyendo compresión en caliente de productos preimpregnados, compuesto de moldeo en planchas, moldeo, laminado, colada, pultrusión y bobinado de filamentos.

En todavía otra realización, la composición termoendurecible libre de halógenos, tras el curado a una temperatura de entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 150°C, proporciona un artículo compuesto curado que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 120°C, preferiblemente mayor de 160°C, lo más preferiblemente mayor de 180°C, y de manera especialmente preferible mayor de 200°C.

En todavía otra realización, la presente divulgación proporciona una composición termoendurecible libre de halógenos que comprende:

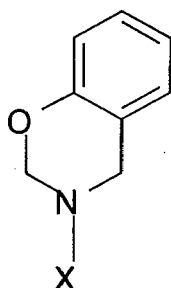
(a) 5-50 partes en peso de un compuesto de benzoxazina de fórmula (I)



(I),

en la que cada R es, independientemente entre sí, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, alquilo C₁-C₈ no sustituido o sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ no sustituido o sustituido;

- 5 (b) 5-50 partes en peso de un monómero de monobenzoxazina de fórmula (II)



(II)

en la que X es un grupo alifático o aromático; y

- 10 (c) 1-50 partes en peso de un naftaleno-epóxido por 100 partes en peso de la composición termoendurecible libre de halógenos, en la que la composición termoendurecible libre de halógenos, tras el curado, tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 160°C, preferiblemente mayor de 180°C, y más preferiblemente mayor de 200°C.
- 15 Los artículos compuestos pueden usarse en diversas aplicaciones, por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales, en las que pueden emplearse como materiales estructurales primarios de aeronaves (alas principales, ala de la cola, viga del suelo, etc.), materiales estructurales secundarios (*flap*, alerón, capó, carenado, acabado interior, etc.), carcasas de motores de cohetes, materiales estructurales para satélites artificiales, y similares. Además, pueden emplearse como materiales estructurales para cuerpos móviles tales como coches, barcos y vagones de ferrocarriles, ejes de la transmisión, resortes de hojas, palas de turbinas eólicas, recipientes a presión, volantes, rodillos para la fabricación de papel, materiales de ingeniería civil y construcción (materiales para techos, cables, barras de refuerzo, materiales de ajuste).

Ejemplos

25 A) Composición termoendurecible libre de halógenos a base de disolvente.

Se añadieron los siguientes componentes en la tabla 1 a un recipiente y se mezclaron suficientemente hasta la homogeneidad a temperatura ambiente:

TABLA 1

Componente	Ejemplo 1 **	Ejemplo 2 **	Ejemplo 3 **	Ejemplo 4
Metil etil cetona	30	27	28,4	20
Benzoxazina a base de fenoltaleína	58,3	52,4	45,5	18
Monofenolbenzoxazina				34
Naftaleno-epóxido				15
Tetraetano-epóxido	6,3	5,7	4,9	
Ferroceno	5,4	4,9	4,2	
Catalizador de TDP *			7	5
Catalizador de PPA		10	10	8
* Disponible comercialmente de Huntsman Advanced Materials LLC como DT-300				
** No es según la invención				

35 Se sometió a prueba la manipulación (propiedades sin mezclar) mediante un instrumento Q2000 DSC de TA Instruments (barrido a 10°C/min hasta 350°) y según la norma ASTM D-2393 (viscosidad). Se preparó un producto preimpregnado a base de disolvente usando las formulaciones anteriores y 10 oz de tela de vidrio Volan A. Entonces se sometió el material a la etapa B según la tabla 2. Entonces se curaron a presión diez capas durante 1 h/140°C (entrada en caliente / salida en caliente). Se sometió a prueba el material laminado curado (propiedades del material compuesto) incluido para determinar su T_g mediante DMA, según la norma ASTM D-4065 (barrido a 5°C/min hasta 350°C) y se sometió a prueba su inflamabilidad según la norma UL 94 y se proporcionaron las siguientes propiedades:

TABLA 2

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Propiedades sin mezclar de manipulación				
Comienzo de DSC (°C)	217	175	161	151
Pico de DSC (°C)	243	217	205	180
Viscosidad a 25°C	1200	900	930	200
Viscosidad tras una semana a 25°C	1200	920	935	290
Propiedades del material compuesto				
T _g mediante DMA, 1 h/140°C sólo curado a presión			99,3	90,4
Curado a presión + 1 h a 140°C			122,5	111,9
Curado a presión + 1 h a 160°C			158,4	133,2
Curado a presión + 1 h a 180°C			175,1	141,2
Curado a presión + 1 h a 200°C			186,2	144,6
Pruebas de llama – norma UL 94	V0	V0	V0	V0
Etapa B	5 min a 171°C	5 min a 171°C	1 min a 140°C	1 min a 140°C
Pegajosidad	No	No	Aceptable	Muy buena
Drapeado	No	No	Aceptable	Muy bueno

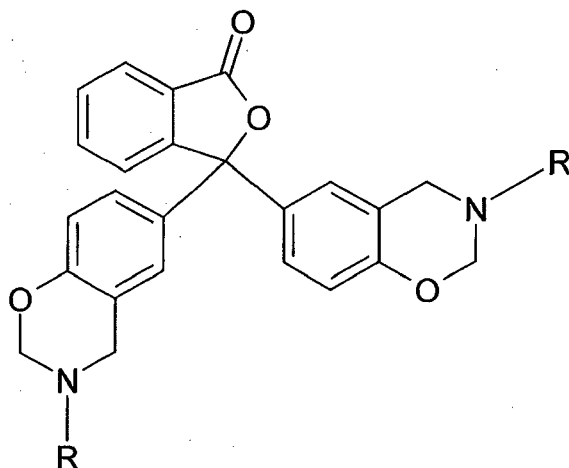
Aunque se han descrito en detalle anteriormente la preparación y el uso de diversas realizaciones de la presente divulgación, debe apreciarse que la presente divulgación proporciona muchos conceptos inventivos aplicables que pueden realizarse en una amplia variedad de contextos específicos. Las realizaciones específicas comentadas en el presente documento son simplemente ilustrativas de maneras específicas de preparar y usar la divulgación, y no delimitan el alcance de la divulgación.

5

REIVINDICACIONES

1. Composición termoendurecible libre de halógenos que comprende:

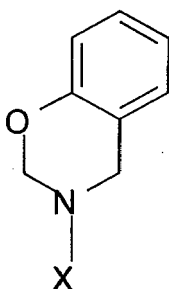
5 (a) un compuesto de benzoxazina de fórmula (I)



(I),

10 en la que cada R es, independientemente entre sí, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, alquilo C₁-C₈ no sustituido o sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ no sustituido o sustituido;

(b) un monómero de monobenzoxazina de fórmula (II)



(II)

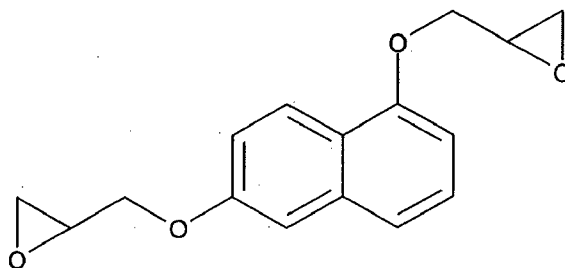
15 en la que X es un grupo alifático o aromático; y

(c) un naftaleno-epóxido.

2. Composición termoendurecible libre de halógenos según la reivindicación 1, en la que R es fenilo.

3. Composición termoendurecible libre de halógenos según la reivindicación 2, en la que X es fenilo.

4. Composición termoendurecible libre de halógenos según la reivindicación 1, en la que el naftaleno-epóxido es un compuesto representado por la fórmula

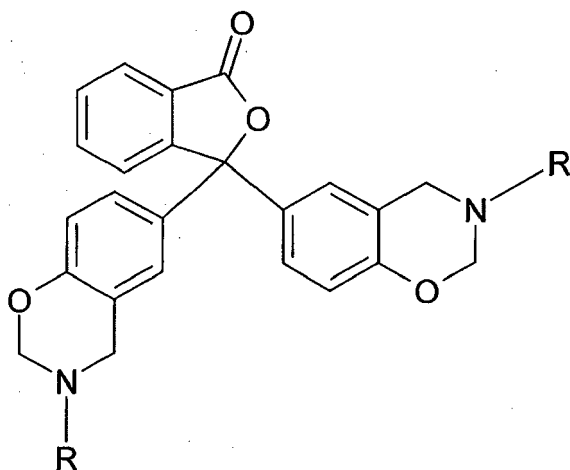


5. Composición termoendurecible libre de halógenos según la reivindicación 1, que comprende además al menos uno de un disolvente, un catalizador, un retardador de la llama y cargas.

6. Composición termoendurecible libre de halógenos según la reivindicación 5, en la que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en metil etil cetona, acetona, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, pentanol, butanol, dioxolano, isopropanol, metoxipropanol, acetato de metoxipropanol, dimetilformamida, glicol, acetato de glicol, tolueno, xileno y mezclas de los mismos.

7. Método para producir una composición termoendurecible libre de halógenos que comprende mezclar juntos:

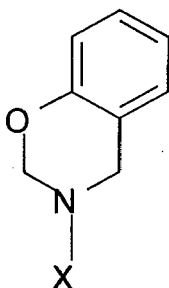
(a) un monómero de benzoxazina de fórmula (I)



(I),

en la que cada R es, independientemente entre sí, alilo, fenilo no sustituido o sustituido, alquilo C₁-C₈ no sustituido o sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ no sustituido o sustituido;

(b) un monómero de monobenzoxazina de fórmula (II)



(II)

en la que X es un grupo alifático o aromático; y

(c) un naftaleno-epóxido para producir la composición termoendurecible libre de halógenos.