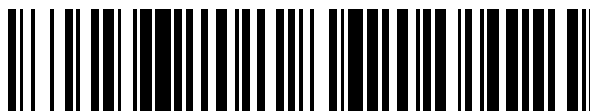


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 662**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2010 E 10755192 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2491070**

54 Título: **Composición termoendurecible**

30 Prioridad:

21.10.2009 EP 09173583

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

30.03.2015

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Legal Services Department - IP Klybeckstrasse
200
4057 Basel , CH**

72 Inventor/es:

SETIABUDI, FRANS

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 532 662 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).

COMPOSICIÓN TERMOENDURECIBLE**DESCRIPCIÓN****5 Campo técnico**

La invención se refiere a composiciones termoendurecibles que comprenden al menos un componente de dihidrobenzoxazina libre de fósforo, al menos una sal de amonio cuaternario de compuestos aromáticos N-heterocíclicos y al menos un iniciador de radicales térmico. La invención también se refiere al uso de dicha composición termoendurecible para la fabricación de un artículo moldeado o para un procedimiento de moldeo por transferencia de resina así como un recubrimiento de superficie, un material compuesto, un material laminado, una resina de colada, productos preimpregnados, productos preimpregnados para placas de circuito impreso, recubrimientos para tuberías, una resina de un procedimiento de moldeo por transferencia de resina, alas de aviones, paletas de rotores, una resina de matriz para componentes electrónicos o aplicaciones de automóviles o aeroespaciales o un adhesivo para componentes electrónicos o aplicaciones de automóviles o aeroespaciales. Adicionalmente, la invención se refiere a productos curados fabricados a partir de dicha composición termoendurecible y a un procedimiento para la fabricación de artículos.

20 Antecedentes de la invención

Se han empleado satisfactoriamente componentes de dihidrobenzoxazina para producir productos preimpregnados, materiales laminados, materiales de moldeo, sistemas de RTM (moldeo por transferencia de resina), sellantes, polvos de sinterización, artículos de colada, piezas de materiales compuestos estructurales, barnices, recubrimientos de superficie, componentes eléctricos y electrónicos mediante , procedimientos de impregnación moldeo, laminado o recubrimiento.

Pueden producirse fácilmente componentes de dihidrobenzoxazina de varias maneras bien conocidas mediante la reacción de bisfenoles con una amina primaria y formaldehído, mediante lo cual el procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de disolventes (véase, por ejemplo, el documento US 5.152.993 o el documento US 5.266.695) o en ausencia de disolventes (véase, por ejemplo, el documento US 5.543.516). Se conoce que diversos endurecedores tales como novolacas, poliepóxidos o poliaminas curan la resina de dihidrobenzoxazina para obtener las propiedades valiosas de las resinas que hacen atractivas a esta clase de resinas termoendurecibles.

El documento EP 0 789 056 A2 describe una composición de resina termoendurecible con curabilidad mejorada que comprende dihidrobenzoxazinas de polifenoles tales como novolacas o bisfenol A y resinas fenólicas novolacas. La composición se usa como adhesivo o para la fabricación de artículos moldeados, recubrimientos, sellados, productos preimpregnados para placas de circuito impreso y materiales laminados con revestimiento metálico con baja absorbancia de agua, incombustibilidad mejorada y alta resistencia al calor. Sin embargo, el uso de novolacas polihidroxifuncionales como endurecedor para las resinas de dihidrobenzoxazina algunas veces conduce a una alta reactividad (bajos tiempos de gelificación) indeseable y, además, a resinas altamente reticuladas, que generalmente son frágiles.

El documento WO 2006/035021 A1 describe bisdihidrobenzoxazinas a base de fenoltaleína para la preparación de polímeros, que muestran estabilidad a alta temperatura y buena incombustibilidad. La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores, tales como ácido tiodipropiónico, fenoles o sulfonildifenol. Sin embargo, en el documento WO 2006/035021 A1 no se menciona el uso de sales de amonio cuaternario como catalizadores.

El documento WO 02/057279 A1 da a conocer una composición de resina de dihidrobenzoxazina que contiene fósforo que comprende resinas epoxídicas y sales de amonio cuaternario como posible endurecedor. Sin embargo, los sistemas de resina de dihidrobenzoxazina que contienen fósforo demuestran un tiempo de gelificación prolongado y una baja entalpía de reacción lo que hace que dichos sistemas de resina no sean adecuados para aplicaciones de moldeo y recubrimiento de alta reactividad.

A partir del documento US 2003/0190477 se conocen montajes electrónicos que comprenden un sustrato y una película adhesiva a base de una composición termoendurecible que comprende una dihidrobenzoxazina y un iniciador de polimerización catiónico como, por ejemplo, cloruro de ftalocianina de aluminio.

El documento WO 2005/100432 describe composiciones termoendurecibles que comprenden una dihidrobenzoxazina bifuncional, un compuesto epoxídico y un agente de curado, que proporcionan piezas moldeadas que tienen constante dieléctrica y tangente de pérdida dieléctrica bajas.

El documento US 2004/0147640 da a conocer una composición de resina libre de halógenos que comprende una resina epoxídica que contiene fósforo, una dihidrobenzoxazina como endurecedor, un acelerador del endurecimiento, una resina de poli(óxido de fenileno) y un material de relleno, que tiene buena resistencia al calor y propiedades de retardo de la llama.

El documento EP 1 930 326 A1 se refiere a una composición de barniz de resina epoxídica, una dihidrobenzoxazina con alta temperatura de transición vítrea que es útil como materiales electrónicos de alto rendimiento. La composición de barniz contiene una resina de dihidrobenzoxazina específica, una resina epoxídica, un agente de curado y un promotor del curado.

5 En el documento WO 02/057279 se describen compuestos de dihidrobenzoxazina que contienen fósforo como agentes antideflagrantes en composiciones de resina epoxídica.

10 La patente estadounidense n.º 4 393 185 da a conocer mezclas térmicamente polimerizables que contienen resinas epoxídicas, sales de amonio cuaternario y formadores de radicales térmicos, que pueden curarse rápidamente con altos rendimientos.

15 Especialmente para procedimientos de moldeo por transferencia de resina, se desea poder mantener la composición termoendurecible en un estado líquido o líquido fundido. Por tanto, es necesario que en esta fase del procedimiento la composición termoendurecible no se cure rápidamente. Sin embargo, una vez que se conforma el artículo se desea que, una vez que se aumenta la temperatura, la composición termoendurecible se cure rápidamente.

Sumario de la invención

20 Un objeto de la presente invención era proporcionar una composición termoendurecible que demuestre un buen equilibrio entre trabajabilidad a temperaturas aumentadas y una reactividad aumentada. Además, un objeto adicional de la presente invención era proporcionar una composición termoendurecible que demuestre una Tg aumentada, lo que es especialmente importante para aplicaciones en la industria de automóviles y aeroespacial.

25 Se ha encontrado sorprendentemente ahora que sales de amonio cuaternario específicas en combinación con iniciadores de radicales térmicos son excelentes catalizadores para la polimerización de componentes que contienen al menos uno, preferiblemente dos grupos dihidrobenzoxazina, especialmente compuestos de bis(dihidrobenzoxazina). Las composiciones termoendurecibles obtenidas demuestran una reactividad superior mientras que se mantiene la trabajabilidad a temperatura aumentada. Adicionalmente, se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones termoendurecibles demuestran una latencia y una estabilidad en almacenamiento óptimas a pesar de la reactividad aumentada. Por tanto, la composición termoendurecible puede almacenarse y enviarse en un recipiente, lo que es una ventaja económica y mucho más cómodo para los usuarios. Adicionalmente, se mejora la procesabilidad y el control durante operaciones de moldeo tales como prensado, lo que da como resultado una precisión dimensional mejorada.

Descripción detallada de la invención

Una primera realización de la invención es una composición termoendurecible que comprende

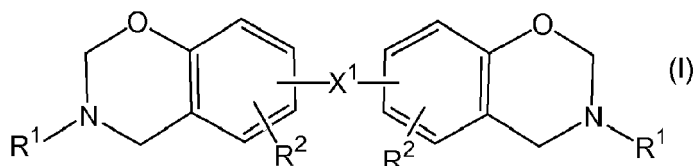
- 40 (a) al menos un componente de dihidrobenzoxazina libre de fósforo; y
- (b) al menos una sal de amonio cuaternario que comprende
- 45 i) un catión de un compuesto aromático N-heterocíclico que comprende uno o dos átomos de nitrógeno y
- ii) un anión,
- (c) un iniciador de radicales térmico seleccionado de un pinacol o un derivado éter, éster o sililo del mismo.

50 Componente (a):

Un componente esencial de la composición termoendurecible según la presente invención es un componente (a) libre de fósforo que comprende al menos un grupo dihidrobenzoxazina.

55 Preferiblemente, el componente (a) es una bis(dihidrobenzoxazina), es decir un compuesto que comprende dos grupos dihidrobenzoxazina.

Más preferiblemente, el componente (a) es una bis(dihidrobenzoxazina) de fórmula (I),



60

en la que

5 cada R¹ es independientemente alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sustituido con un alquilo C₁-C₄; arilo C₆-C₁₈ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆;

10 cada R² es independientemente hidrógeno, dialquilamino; alquiltio; alquilsulfonilo; alquilo C₁-C₁₈; alqueno C₁-C₁₈; alcoxilo C₁-C₁₈; alcoxi C₁-C₁₈-alquileo C₁-C₁₈; cicloalquilo C₅-C₁₂ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆; arilo C₆-C₁₂ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆; o aril C₆-C₁₂-alquileo C₁-C₁₈ en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆;

15 X¹ es un grupo de unión en puente bivalente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, -N(R³)-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -S(O)₂-O-, -O-S(O)₂-O-, alquileo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, cicloalquileo C₃-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, -Si(OR³)₂- y -Si(R³)₂-; y

20 R³ es H, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅ o C₆, cicloalquilo C₅ o C₆ sustituido con metilo, etilo, fenilo; bencilo o fenilet-2-ilo.

25 Cuando los radicales R¹ a R³ son alquilo, alcoxilo o alcoxi-alquileo, esos radicales alquilo, alcoxilo o alquileo pueden ser de cadena lineal o ramificados y pueden contener de 1 a 12, más preferiblemente de 1 a 8 y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de C.

Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo y los diversos pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo isoméricos.

30 Grupos alcoxilo adecuados son, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, n-propoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo, sec-butoxilo, terc-butoxilo y los diversos pentiloxilo, hexiloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, deciloxilo, undeciloxilo, dodeciloxilo, trideciloxilo, tetradeciloxilo, pentadeciloxilo, hexadeciloxilo, heptadeciloxilo y octadeciloxilo isoméricos.

35 Ejemplos de grupos alcoxi-alquileo son 2-metoxietileno, 2-etoxietileno, 2-metoxipropileno, 3-metoxipropileno, 4-metoxibutileno y 4-etoxibutileno.

Cicloalquilo es preferiblemente cicloalquilo C₅-C₈, especialmente cicloalquilo C₅ o C₆. Algunos ejemplos del mismo son ciclopentilo, ciclopentilo sustituido con metilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

40 Grupos arilo son, por ejemplo, fenilo, naftilo y antrilo.

El grupo aril-alquileo contiene preferiblemente desde 7 hasta 12 átomos de carbono y especialmente desde 7 hasta 11 átomos de carbono. Puede seleccionarse del grupo que consiste en bencilo, feniletileno, 3-fenilpropileno, α -metilbencilo, 4-fenilbutileno o α, α -dimetilbencilo.

45 R¹ es preferiblemente alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₈ o cicloalquilo C₅-C₈ que está sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₄ o grupos alcoxilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₀ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₄ o grupos alcoxilo C₁-C₄.

50 En una realización más preferida de la presente invención, R¹ es alquilo C₁-C₆; fenilo; bencilo; o fenilo o bencilo en el que el resto arilo está sustituido con uno o más grupos metilo o grupos metoxilo.

Según la invención, se prefieren componentes de fórmula (I), en la que R¹ es isopropilo, iso-butilo o butilo terciario, n-pentilo o fenilo.

55 R² en el componente de fórmula (I) es preferiblemente hidrógeno.

Cicloalquileo X¹ puede ser un policicloalquileo que tiene de 2 a 4 ciclos de carbono condensados y/o unidos en puente tales como biciclo-[2,2,1]-heptanileno o triciclo-[2,1,0]-decanileno.

60 X¹ es preferiblemente un enlace directo o más preferiblemente un grupo de unión en puente bivalente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, alquileo C₁-C₂ y alqueno C₁-C₁₂.

65 Se encontró que los grupos de unión en puente que contienen S mejoran la resistencia a la inflamabilidad y estos grupos pueden seleccionarse si se desea dicha resistencia.

R³ es preferiblemente H, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅ o C₆, cicloalquilo C₅ o C₈ sustituido con metilo, etilo, fenilo;

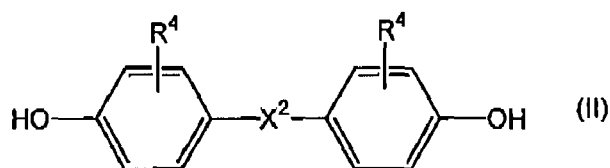
bencilo o fenilet-2-ilo.

En una realización preferida, R³ se selecciona de alquilo C₁-C₄, ciclohexilo, fenilo o bencilo.

5 Según una realización preferida de la presente invención, el componente (a) es una bis(dihidrobenzoxazina) preparada mediante la reacción de un bisfenol no sustituido o sustituido que tiene al menos una posición orto no sustituida en cada grupo hidroxilo, con formaldehído y una amina primaria.

10 Se conocen bien bis(dihidrobenzoxazinas) a base de bisfenoles, están disponibles comercialmente y pueden prepararse según métodos bien conocidos y publicados.

El bisfenol no sustituido o sustituido se selecciona preferiblemente de hidroquinona, resorcinol, catecol o de bisfenoles de fórmula (II),



en la que

20 R⁴ es independientemente hidrógeno, dialquilamino; alquilitio; alquilsulfonilo; alquilo C₁-C₁₈; alqueno C₁-C₁₈; alcoxilo C₁-C₁₈; alcoxi C₁-C₁₈-alquileo C₁-C₁₈; cicloalquilo C₅-C₁₂ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₈ o grupos alcoxilo C₁-C₈; arilo C₈-C₁₂ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆; o aril C₆-C₁₂-alquileo C₁-C₁₈ en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆;

25 X² es un grupo de unión en puente bivalente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, -N(R³)-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -S(O)₂-O-, -O-S(O)₂-O-, alquileo C₁-C₁₈, alqueno diílo C₂-C₁₈, cicloalquileo C₃-C₁₂, cicloalqueno diílo C₆-C₁₂, -Si(OR³)₂- y -Si(R³)₂-; y

30 R³ es H, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅ o C₆, cicloalquilo C₅ o C₆ sustituido con metilo, etilo, fenilo; bencilo o fenilet-2-ilo.

R³ en la fórmula (II) puede tener independientemente los mismos significados preferidos que R³ en la fórmula (I).

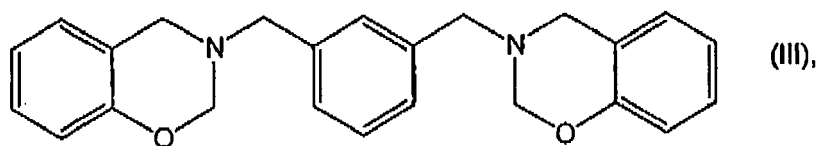
35 R⁴ en la fórmula (II) puede tener independientemente los mismos significados preferidos que R² en la fórmula (I). R⁴ es en particular hidrógeno o alquilo C₁-C₄, tal como metilo o etilo.

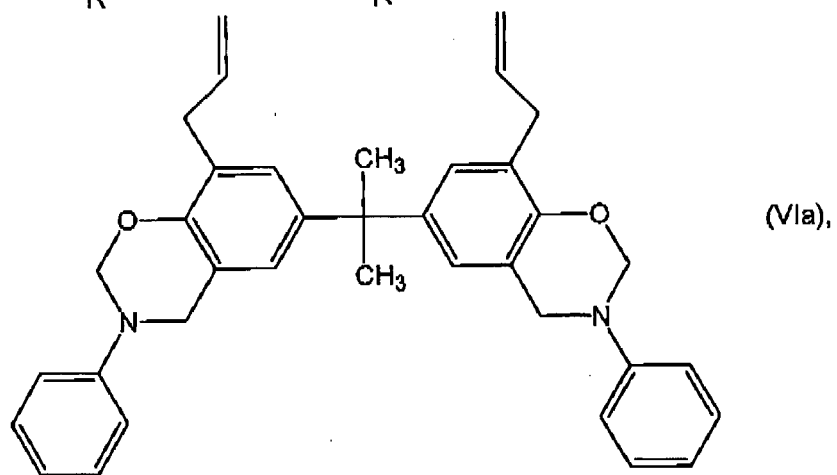
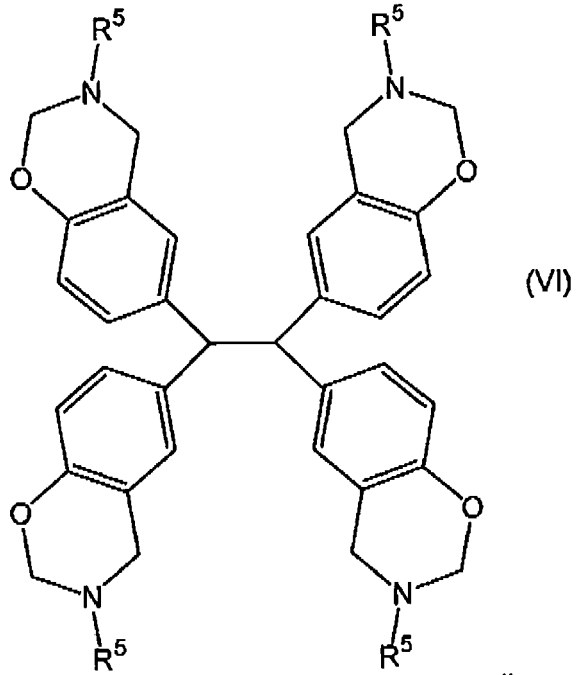
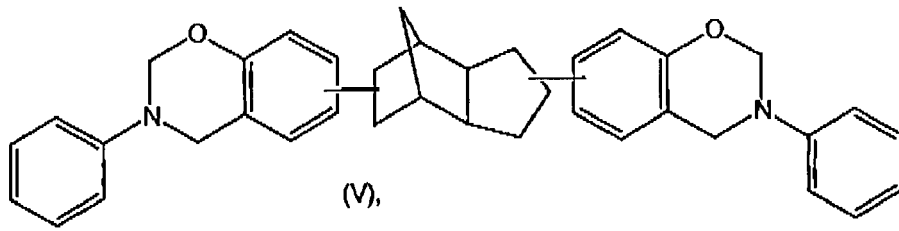
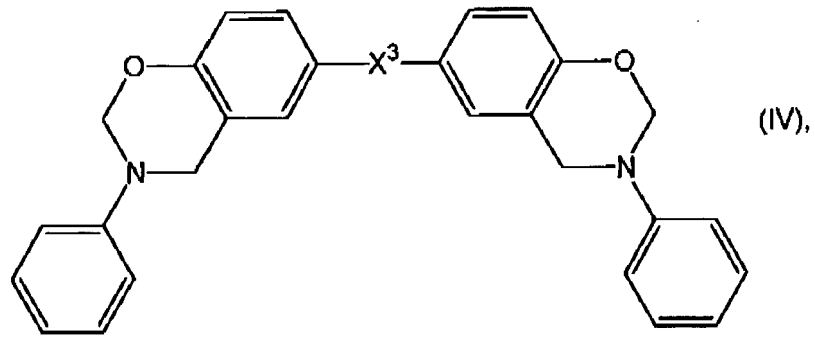
40 X² es preferiblemente un enlace directo o un grupo de unión en puente bivalente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)₂-, -C(O)-, -N(R³), alquileo C₁-C₄ (por ejemplo, metileno o 1,2-etileno), alqueno diílo C₂-C₆ (por ejemplo, etenodiílo, 1,1- o 2,2-propenodiílo, 1,1- o 2,2-butenodiílo, 1,1-, 2,2- o 3,3-pentenodiílo o 1,1-, 2,2- o 3,3-hexenodiílo) o cicloalqueno diílo C₆-C₈ (por ejemplo, ciclopentenodiílo, ciclohexenodiílo o ciclooctenodiílo), mediante lo cual R³ es preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

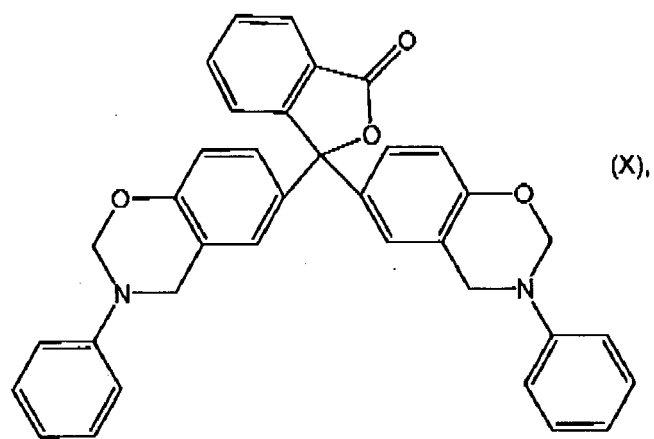
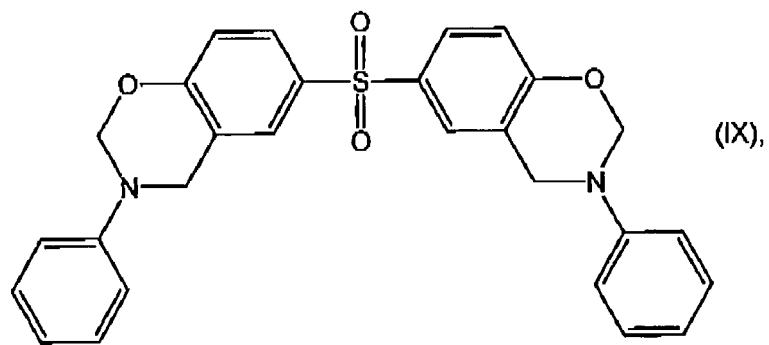
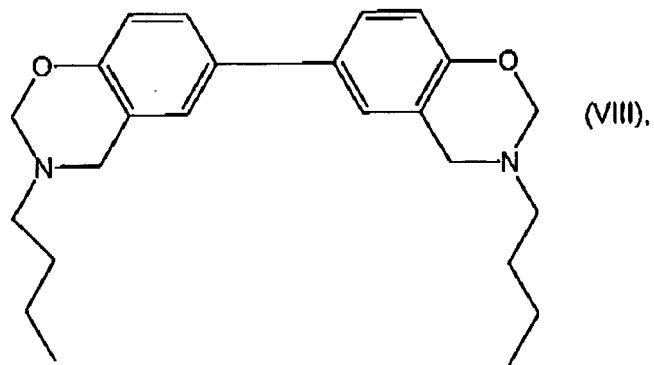
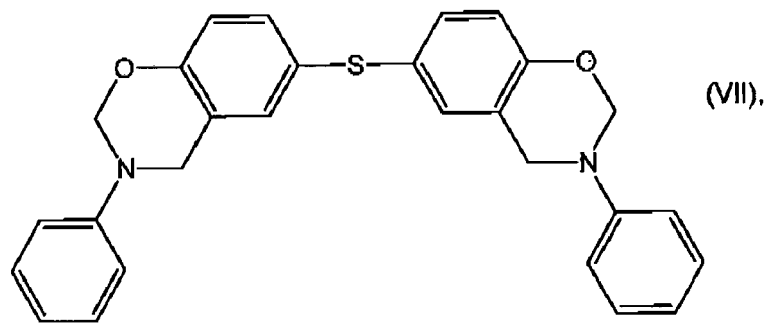
45 Si se desea una resistencia a la inflamabilidad mejorada, X² es un grupo de unión en puente bivalente seleccionado de -S- y -S(O)₂-.

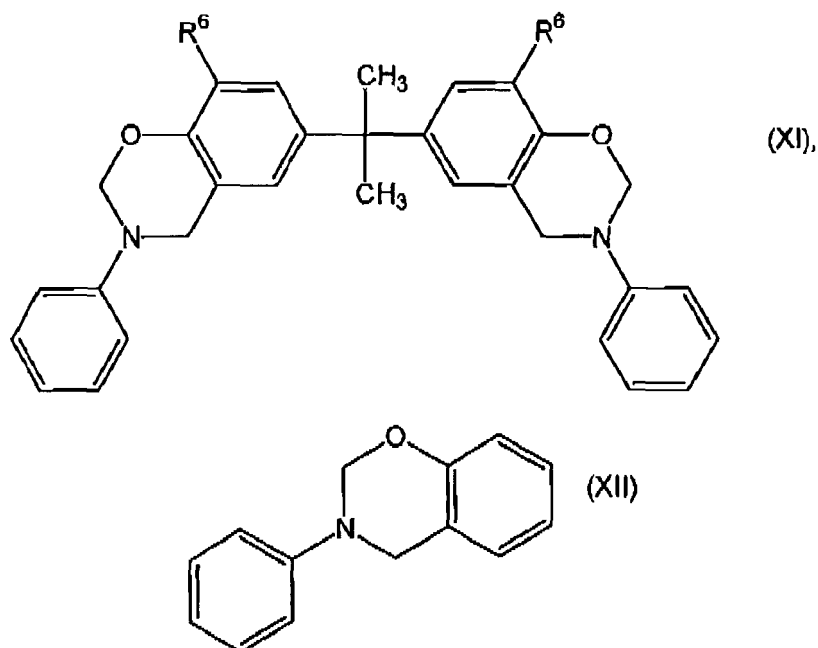
Algunos ejemplos preferidos de bisfenoles usados para preparar bis(dihidrobenzoxazinas) son 4,4'-dihidroxibifenilo, (4-hidroxifenil)₂C(O) (DHBP), bis(4-hidroxifenil)éter, bis(4-hidroxifenil)tioéter, bisfenol A, bisfenol AP, bisfenol E, bisfenol H, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol Z, fenoltaleína y bis(4-hidroxifenil)tríciclo-[2,1,0]-decano.

50 Según una realización particularmente preferida de la presente invención, el componente (a) se selecciona del grupo que consiste en componentes de fórmulas (III) a (XII)









5 o cualquier mezcla de los mismos

en las que X^3 es un grupo de unión en puente bivalente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, -N(R³)-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -S(O)₂-O-, -O-S(O)₂-O-, alquileo C₁-C₁₈, alqueniódilo C₂-C₁₆, cicloalquileo C₃-C₁₂, cicloalqueniódilo C₅-C₁₂, -Si(OR³)₂- y -Si(R³)₂-;

10 R³ es H, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅ o C₆, cicloalquilo C₅ o C₆ sustituido con metilo, etilo, fenilo; bencilo o fenilet-2-ilo;

15 R⁵ es independientemente alquilo C₁-C₁₆ o cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂ sustituido con alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₈ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆; y

R⁶ es independientemente H, etenoílo o alilo.

20 El componente (a) puede estar presente en la composición termoendurecible de la invención en una cantidad de hasta el 98% en peso, preferiblemente en una cantidad que oscila entre el 40 y el 95% en peso, más preferiblemente entre el 50 y el 90% en peso y lo más preferiblemente entre el 60 y el 85% en peso, basándose en el peso de la composición termoendurecible total.

25 Componente (b):

Un componente esencial adicional de la composición termoendurecible según la presente invención, es el componente (b) que es una sal de amonio cuaternario que comprende

30 i) un catión de un compuesto aromático N-heterocíclico que comprende uno o dos átomos de nitrógeno y

ii) un anión.

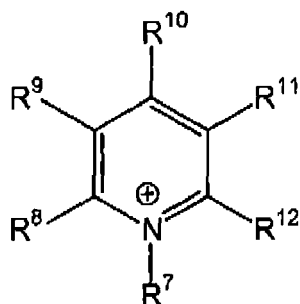
Las sales de amonio cuaternario definidas como componente (b) pueden obtenerse tal como se da a conocer, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 066 543 y EP-A-0 673 104.

35 Las sales de compuestos aromáticos, heterocíclicos, que contienen nitrógeno tienen preferiblemente aniones no nucleófilos, por ejemplo aniones de haluro complejos, tales como BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, SbF₅(OH)⁻ y AsF₆⁻. Ejemplos de compuestos aromáticos, heterocíclicos, que contienen nitrógeno son especialmente heterociclos de seis miembros que contienen nitrógeno, tales como piridina, pirimidina, piridazina, pirazina y derivados alquilo o arilo de los mismos, y derivados benzo y nafto de los mismos.

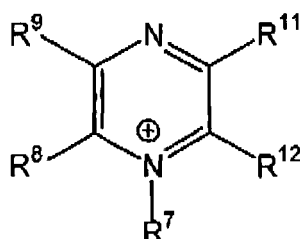
45 Preferiblemente, la sal de amonio cuaternario (b) comprende un catión i) de un compuesto aromático N-heterocíclico sustituido o no sustituido que se selecciona de piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, picolina, lutidina, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, ftalazina, quinazolina, acridina, fenantridina y fenantrolina. Preferiblemente, la sal de amonio cuaternario es una sal de quinolinio sustituida o no sustituida. Más preferiblemente, el catión i) es un

compuesto aromático N-heterocíclico que está sustituido en al menos uno de los N-átomos heterocíclicos con un resto sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, alcoxi-alquileo, aril-alquileo, alcanóilo y benzoilo.

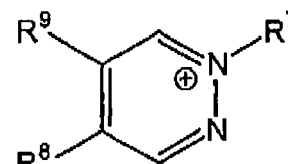
- 5 Según una realización preferida de la presente invención, la sal de amonio cuaternario (b) comprende un catión seleccionado de las fórmulas (XIII), (XIV) y (XV):



(XIII)



(XIV)



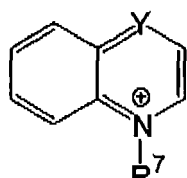
(XV)

- 10 en las que R⁷ es alquilo C₁-C₁₈; aril-alquileo C₁-C₈ en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₈-alquileo C₁-C₈, alquioxilo C₁-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-carbonilo, lineales o ramificados, halógeno o hidroxilo; alcoxi C₃-C₁₅-alquileo C₁-C₈ o benzoil-metileno;

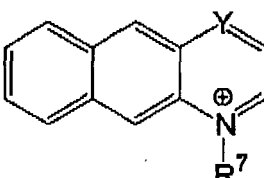
- 15 cada uno de R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo, o R⁸ y R⁹ o R⁹ y R¹⁰ o R¹⁰ y R¹¹ o R¹¹ y R¹², junto con los dos átomos de carbono a los que están unidos, son un radical benzo, nafto, piridino o quinolino condensado.

Preferiblemente, R⁷ se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, dodecilo, octadecilo, bencilo, fenilet-2-ilo, acetilo y benzoilo.

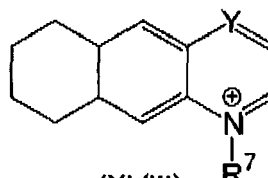
- 20 Además, la composición termoendurecible según la presente invención comprende preferiblemente al menos una sal de amonio cuaternario (b) que comprende un catión seleccionado de una o más de las fórmulas (XVI) a (XXIV) en las que Y es o bien -CH= o bien un átomo de nitrógeno:



(XVI)

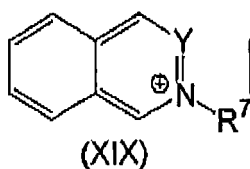


(XVII)

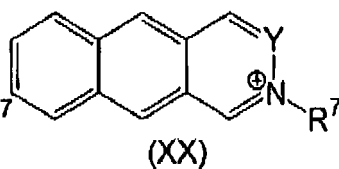


(XVIII)

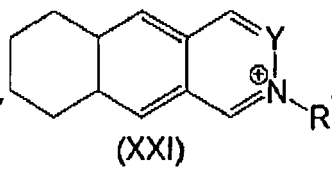
25



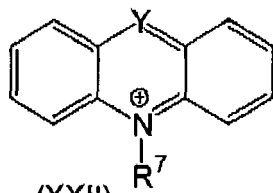
(XIX)



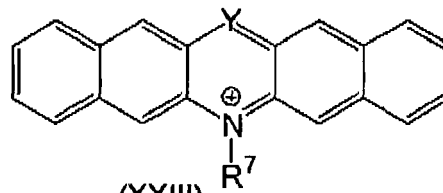
(XX)



(XXI)

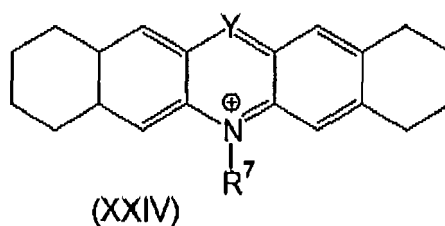


(XXII)



(XXIII)

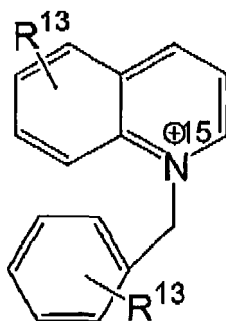
30



5 en las que R^7 es alquilo C_1-C_{18} ; aril-alquileo C_1-C_8 en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_8 -alquileo C_1-C_8 , alquiloxilo C_1-C_{12} , alquil C_1-C_{12} -carbonilo, lineales o ramificados, halógeno o hidroxilo; alcoxi C_3-C_{15} -alquileo C_1-C_8 o benzoil-metileno.

10 En las fórmulas (XIII) a (XV) y (XVI) a (XXIV) mencionadas anteriormente, alquilo C_1-C_{18} para R^7 es preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo o terc-butilo, y aril-alquileo C_1-C_8 en el que el resto arilo está no sustituido para R^7 , es preferiblemente bencilo o fenilet-2-ilo.

Se prefiere especialmente una sal de amonio cuaternario (b) que comprende un catión de la siguiente fórmula:



15 en la que cada R^{13} , independientemente entre sí, es alquilo C_1-C_{18} ; aril-alquileo C_1-C_8 en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_8 -alquileo C_1-C_8 , alquiloxilo C_1-C_{12} , alquil C_1-C_{12} -carbonilo, lineales o ramificados, halógeno o hidroxilo; alcoxi C_3-C_{15} -alquileo C_1-C_8 o benzoil-metileno.

20 Según una realización preferida, la sal de amonio cuaternario (b) comprende un anión ii) que es preferiblemente un anión no nucleófilo, por ejemplo, un anión de haluro complejo, seleccionado lo más preferiblemente del grupo que consiste en BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- y $SbF_5(OH)^-$.

25 También pueden usarse como anión ii) complejos de haluro de boro o fósforo en los que uno o más haluros se reemplazan por un grupo fenilo que está sustituido con uno o más grupos que atraen electrones, seleccionados preferiblemente de $-F$, $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$ y mezclas de los mismos.

30 Lo siguiente puede mencionarse como ejemplos específicos de las sales de amonio cuaternario preferiblemente usadas: hexafluorofosfato de 1-metilquinolinio, hexafluoroantimoniato de 1-metilquinolinio, hexafluoroarseniato de 1-metilquinolinio, pentafluorohidroxiantimoniato de 1-metilquinolinio, tetrafluoroborato de 1-metilquinolinio, hexafluorofosfato de 1,2-dimetilquinolinio, hexafluorofosfato de 1-etilquinolinio, hexafluorofosfato de 1-butilquinolinio, hexafluorofosfato de 1-benzoilmetilquinolinio, hexafluoroantimoniato de 1-benzoilmetilquinolinio, hexafluorofosfato de 1-bencilquinolinio, hexafluorofosfato de 1-metil-2,3-difenilpiridinio, hexafluorofosfato de 1,2-dimetil-3-fenilpiridinio, hexafluorofosfato de 1-benzoil-2-metilpiridinio, hexafluorofosfato de 1-etoxietilquinolinio, hexafluorofosfato de 2-metilisoquinolinio, hexafluorofosfato de 10-metilacridinio, hexafluorofosfato de 10-benzoilmetilacridinio, hexafluorofosfato de 10-butilacridinio, hexafluorofosfato de 5-metilfenantridinio, hexafluorofosfato de 5-benzoilmetilfenantridinio, hexafluorofosfato de 1-metilnaftiridio, hexafluorofosfato de 1-metil-2,3-difenilquinoxalino, hexafluorofosfato de 1,2,3-trimetilquinoxalino, hexafluorofosfato de 1,2,4,6-tetrametilpiridinio, hexafluorofosfato de 1-metil-2,4-difenilpirimidinio, hexafluorofosfato de 1-metil-2,5-difenilpiridazinio, hexafluorofosfato de 1-metilfenantrolinio, hexafluorofosfato de 5-butilfenazinio, hexafluorofosfato de 1-metilquinoxalino y hexafluorofosfato de 1-benzoilmetilquinoxalino.

45 Según una realización preferida de la presente invención, la composición termoendurecible comprende la sal de amonio cuaternario (componente (b)) en una cantidad de hasta el 15% en peso, más preferiblemente en una cantidad que oscila entre el 1 y el 13% en peso y lo más preferiblemente entre el 2 y el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición termoendurecible.

Componente (c):

Esos compuestos se conocen y pueden prepararse mediante métodos conocidos. El componente (c) es preferiblemente un 1,1,2,2-sustituido-etan-1,2-diol, por ejemplo, 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol (benzopinacol) y dimetil éter de benzopinacol.

5 La composición termoendurecible de la presente invención puede comprender preferiblemente el componente (c) en una cantidad de hasta el 20% en peso, más preferiblemente en una cantidad que oscila entre el 1 y el 15% en peso y lo más preferiblemente entre el 3 y el 12% en peso, basándose en el peso total de la composición termoendurecible.

10 Componente (d):

La composición termoendurecible según la presente invención puede comprender adicionalmente el componente (d) que es un compuesto que comprende al menos un grupo epoxi, preferiblemente dos o más grupos epoxi.

15 Se ha encontrado que las composiciones termoendurecibles que comprenden los componentes (a), (b), (c) y (d) demuestran una reactividad significativamente mejorada que conduce a productos térmicamente curados que tienen una alta temperatura de transición vítrea (T_g).

20 Las resinas epoxídicas y, en particular, los di y poliepóxidos y los prepolímeros de resina epoxídica del tipo usado para la preparación de resinas epoxídicas reticuladas son especialmente importantes. Los di y poliepóxidos pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son los glicidil éteres y β -metilglicidil éteres de dioles o polioles alifáticos o cicloalifáticos, normalmente los de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, polietilenglicol, poli-propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano o 1,4-dimetilolciclohexano o de 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, los glicidil éteres de di y polifenoles, normalmente resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano, novolacas y 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano.

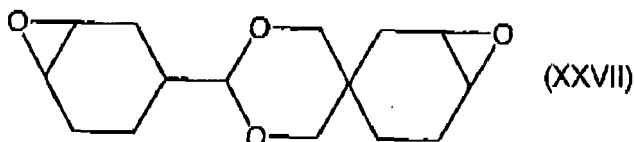
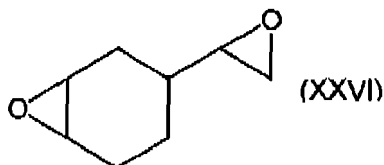
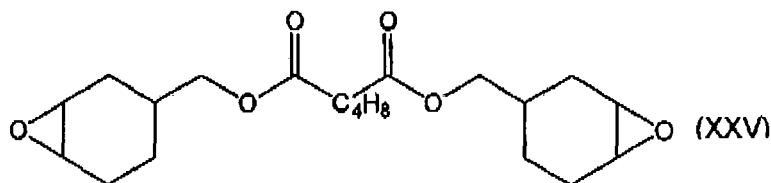
25 Otros compuestos de glicidilo industrialmente importantes son los ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos, preferiblemente de ácido di y policarboxílico. Ejemplos ilustrativos de los mismos son los ésteres glicidílicos de ácido succínico, ácido adípico, ácido acelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetra y hexahidroftálico, ácido isoftálico o ácido trimelítico, o de ácidos grasos dimerizados.

30 Ejemplos de poliepóxidos que difieren de los compuestos de glicidilo son los diepóxidos de vinilciclohexeno y dicitlopentadieno, 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro[5.5]undecano, el éster 3',4'-epoxiciclohexilmetílico del ácido 3,4-epoxiciclohexanocarboxílico, diepóxido de butadieno o diepóxido de isopreno, derivados del ácido linoleico epoxidizado o polibutadieno epoxidizado.

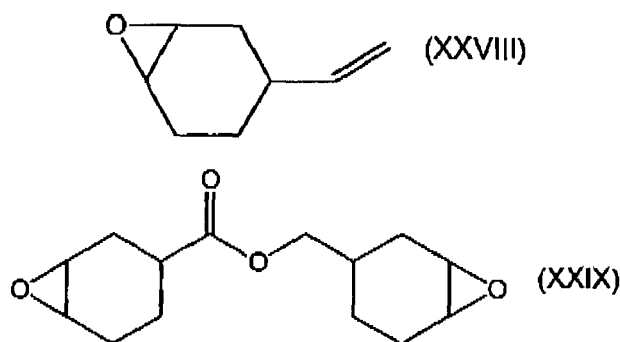
35 Resinas epoxídicas preferidas son diglicidil éteres o diglicidil éteres avanzados de dihidroxifenoles o de alcoholes dihidroxialifáticos que contienen de 2 a 4 átomos de carbono. Resinas epoxídicas particularmente preferidas son los diglicidil éteres o diglicidil éteres avanzados de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y bis(4-hidroxifenil)metano.

40 Según una realización preferida de la presente invención, la composición termoendurecible comprende al menos un componente epoxídico cicloalifático. Se prefieren especialmente componentes epoxídicos cicloalifáticos seleccionados del grupo de componentes que se representan por las siguientes fórmulas (XXV) a (XXIX)

45



50



5 El más preferido es el componente epoxídico cicloalifático que se representa por la fórmula (XXIX).

Según una realización preferida de la presente invención, la composición termoendurecible comprende un componente epoxídico (componente (d)) que es líquido a 25°C. Los componentes epoxídicos líquidos pueden usarse como diluyentes reactivos y mejoran la trabajabilidad de composiciones termoendurecibles. Preferiblemente, la composición termoendurecible comprende al menos un componente epoxídico líquido que tiene una viscosidad de hasta 2600 mPa·s, más preferiblemente de hasta 1000 mPa·s, especialmente de entre 50 y 1000 mPa·s, por ejemplo de entre 150 y 500 mPa·s (medida como viscosidad dinámica a 26°C según la norma ISO 12058-1:1997).

Según una realización preferida de la presente invención, la composición termoendurecible comprende los componentes (a), (b), (c) y (d) y la razón en peso del componente (b) con respecto a la suma de componentes (a), (c) y (d) es de 1:1000 a 1:10.

Preferiblemente, la razón en peso del componente (a) con respecto al componente (d) que contiene grupos epoxi es de 95:5 a 10:90.

Otra realización preferida es una composición termoendurecible en la que la razón en peso del componente (a) con respecto a la sal de amonio cuaternario (b) es de 100:1 a 10:2, más preferiblemente de 50:1 a 10:1, especialmente de 40:1 a 15:1.

Una composición termoendurecible en la que la razón en peso del componente (a) libre de fósforo que comprende al menos un grupo dihidrobenzoxazina con respecto al compuesto (d) epoxídico es preferiblemente de 15:1 a 2:3, de manera especialmente preferible de 8:1 a 2:1, representa realizaciones preferidas.

El componente (d) está presente preferiblemente en una cantidad de hasta el 55% en peso, más preferiblemente en una cantidad que oscila entre el 10 y el 50% en peso y lo más preferiblemente entre el 15 y el 40% en peso, basándose en el peso total de la composición termoendurecible.

Las propiedades de las resinas termoendurecibles pueden adaptarse para determinadas aplicaciones mediante la adición de aditivos habituales. Los siguientes aditivos son de importancia particular:

35 fibras de refuerzo, tales como fibras de vidrio, de cuarzo, de carbono, minerales y sintéticas (Kevlar, Nomex), fibras naturales, tales como lino, yute, sisal, cáñamo en formas habituales de fibras cortas, fibras cortadas, hebras, materiales textiles o esteras; plastificantes, especialmente compuestos de fósforo; cargas minerales, tales como óxidos, carburos, nitruros, silicatos y sales, por ejemplo, polvo de cuarzo, sílice fundida, óxido de aluminio, polvo de vidrio, mica, caolín, dolomita, negro de carbono o grafito; pigmentos y materias colorantes; microesferas huecas; polvos de metal; retardadores de la llama; agentes desespumantes; agentes de deslizamiento; modificador de la viscosidad; promotores de la adhesión; y agentes de desmoldeo.

45 La composición termoendurecible según la invención también puede comprender un disolvente o una mezcla de disolventes, especialmente cuando se usa como composición de laminado o recubrimiento de superficie. Ejemplos de disolventes que son particularmente adecuados se seleccionan 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, glicoles, acetatos de glicol, tolueno y xileno. Se prefieren especialmente las cetonas y los glicoles. Normalmente, la composición de laminado comprende del 20 al 30% en peso de disolvente, basándose en el peso total de la composición.

La composición termoendurecible según la invención puede curarse o curarse previamente a temperaturas de aproximadamente 130 a 200°C, preferiblemente de 150 a 200°C y en particular de 160 a 180°C para la fabricación de productos preimpregnados, materiales laminados o procedimientos de moldeo por fusión en caliente.

55 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de la composición termoendurecible según la presente invención para un recubrimiento de superficie, un material compuesto, un material laminado, una resina de colada,

productos preimpregnados, productos preimpregnados para placas de circuito impreso, recubrimientos para tuberías, una resina de un procedimiento de moldeo por transferencia de resina, alas de aviones, paletas de rotores, una resina de matriz o un adhesivo para componentes electrónicos o una resina para aplicaciones de automóviles o aeroespaciales.

5 Las composiciones termoendurecibles según la invención pueden usarse, por ejemplo, como resinas para colada libres de disolvente, resinas de recubrimiento de superficie, resinas de laminado, resinas de moldeo, resinas de extrusión por estirado, resinas de encapsulación y adhesivos para producir artículos moldeados o recubiertos o materiales compuestos para la industria eléctrica y electrónica, en la industria de automóviles y aeroespacial, o para la protección de superficies de muchos artículos, por ejemplo, tuberías y conducciones.

10 Una realización adicional de la presente invención es el uso de la composición termoendurecible según la presente invención para la fabricación de un artículo moldeado o para un procedimiento de moldeo por transferencia de resina.

15 Se prefiere especialmente usar la composición termoendurecible según la invención para la fabricación de materiales compuestos a partir de productos preimpregnados o resinas de fase B, y sistemas de RTM (moldeo por transferencia de resina).

20 A continuación se explica el curado de la composición y un procedimiento de impregnación y laminación:

(1) La composición termoendurecible según la presente invención se aplica a o se impregna en un sustrato mediante compactación con rodillo, inmersión, pulverización u otras técnicas conocidas y/o combinaciones de las mismas. El sustrato es normalmente una estera de fibras tejidas o no tejidas que contiene, por ejemplo, fibras de vidrio, de carbono o minerales o papel.

(2) Se lleva el sustrato impregnado a la "fase B" calentando a una temperatura suficiente para evaporar el disolvente (si éste último está presente) en la composición termoendurecible y para curar parcialmente la formulación de benzoxazina, de modo que el sustrato impregnado puede manipularse fácilmente. La etapa de llevar a la "fase B" se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de desde 80°C hasta 190°C y durante un tiempo de desde 1 minuto hasta 15 minutos. El sustrato impregnado que resulta de llevar a la "fase B" se denomina "producto preimpregnado". La temperatura es lo más comúnmente de 90°C a 110°C para materiales compuestos y de 130°C a 190°C para materiales laminados eléctricos.

(3) Una o más láminas de producto preimpregnado se apilan unas sobre otras o pueden alternarse con una o más láminas de un material conductor, tal como una lámina metálica de cobre, si se desea un material laminado eléctrico.

(4) Las láminas estratificadas se prensan a altas temperatura y presión durante un tiempo suficiente para curar la resina y formar un material laminado. La temperatura de esta etapa de laminación es habitualmente de entre 100°C y 240°C, y es lo más a menudo de entre 165°C y 190°C. La etapa de laminación también puede llevarse a cabo en dos o más fases, tales como una primera fase a entre 100°C y 150°C y una segunda fase a entre 165°C y 190°C. La presión es habitualmente de desde 50 N/cm² hasta 500 N/cm². La etapa de laminación se lleva a cabo habitualmente durante un tiempo de desde 1 minuto hasta 200 minutos, y lo más a menudo durante de 45 minutos a 90 minutos. La etapa de laminación puede llevarse a cabo opcionalmente a temperaturas superiores durante tiempos más cortos (tal como en procedimientos de laminación continua) o durante tiempos más prolongados a temperaturas inferiores (tal como en procedimientos de prensa de baja energía).

(5) Opcionalmente, el material laminado resultante, por ejemplo, un material laminado con revestimiento de cobre, puede tratarse posteriormente calentando durante un tiempo a alta temperatura y presión ambiental. La temperatura del tratamiento posterior es habitualmente de entre 120°C y 250°C. El tiempo de tratamiento posterior es habitualmente de entre 30 minutos y 12 horas.

Pueden seleccionarse sustratos sólidos para fines de recubrimiento de metal, aleaciones metálicas, madera, vidrio, minerales tales como silicatos, corindón o nitruro de boro y plástico.

Las resinas curadas presentan una alta resistencia química, resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, durabilidad, dureza, tenacidad, flexibilidad, resistencia o estabilidad a la temperatura (altas temperaturas de transición vítrea), combustibilidad reducida, adhesión a sustratos y resistencia a la deslaminación.

60 Una realización adicional de la presente invención es un producto curado fabricado a partir de la composición termoendurecible según la presente invención.

Una realización adicional de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de artículos que comprende las etapas de:

65 a) proporcionar un material textil

b) impregnar el material textil con una composición termoendurecible según presente invención y

c) curar el material textil impregnado.

Preferiblemente, el material textil comprende o está constituido por un miembro del grupo que consiste en fibra de carbono, fibra de vidrio y fibra mineral. Los artículos fabricados son, por ejemplo, piezas aeroespaciales, piezas de automóviles, prototipos, piezas de construcción, especialmente para construcciones ligeras. El material textil en la etapa a) se proporciona preferiblemente en un molde.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos explican la invención.

A) Preparación de composiciones termoendurecibles

Ejemplos A1 y A2 y ejemplos comparativos C1 a C5:

Se funde una mezcla de (en partes en peso) componente (a) dihidrobenzoxazina, componente (b) una sal de amonio cuaternario y opcionalmente compuesto (c) epoxídico a 130-140°C, si es necesario, y se mezcla con agitación rigurosa. Se mide el tiempo de gelificación de tal mezcla homogénea en una placa calentadora a 190°C. Se cura la mezcla en un horno a 190°C durante 120 minutos y se cura posteriormente a 220°C durante 120 min adicionales (véanse los ejemplos A1 y A2, así como los ejemplos comparativos C1 a C5).

En las siguientes tablas 1 y 2 se facilitan los resultados.

La tabla 1 muestra los ejemplos inventivos A1 y A2 según la presente invención y los ejemplos comparativos C1 a C4. A1 y A2 demuestran tiempos de gelificación relativamente cortos tras el calentamiento lo que se debe a la alta reactividad. Se dan como resultado altas temperaturas de transición vítrea inusuales, especialmente cuando se han usado adicionalmente compuestos epoxídicos. Además, la diferencia entre la temperatura a la que puede observarse el curado exotérmico en la CDB (T de inicio) y la temperatura a la que puede observarse la velocidad máxima (T pico) de la reacción es relativamente pequeña. Este comportamiento hace que las composiciones termoendurecibles según la presente invención sean especialmente útiles para procedimientos de moldeo por transferencia de resina en los que se desea un determinado estado licuado para conformar la forma del artículo deseado que va a conformarse y durante el procedimiento de curado posterior, se desea un curado rápido que conduce a resinas curadas con altas temperaturas de transición vítrea (Tg tras curar).

La diferencia entre la T de inicio y la T pico indica la reactividad del sistema. Cuanto más pequeña es la diferencia, mayor es la reactividad.

Tabla 1

Composiciones termoendurecibles según la presente invención (A1 y A2) y ejemplos comparativos C1 a C4; las cantidades de componentes a los que se hace referencia, se mencionan en partes en peso.						
Componentes	C1	A1	C2	C3	A2	C4
Dihidrobenzoxazina (1)	5	5	5	5	5	5
Metil etil cetona	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
3,4-Epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo					1,5	1,5
Hexafluoroantimoniato de N-bencilquinolinio		0,25		0,5	0,25	
Benzopinacol		0,15	0,3		0,15	
2-Metil-imidazol						0,4
Tiempo de gelificación a190°C [s]	1890	180	620	248	382	125
CDB 30-350; 20°C/min						
T de inicio [°C]	239	192	151/217 ²⁾	196	205	168/248 ²⁾
T pico [°C]	254	218	175/241 ²⁾	217	238	200/270 ²⁾
Entalpía [J/g] ¹⁾	293	289	13/218	247	277	281
Tg tras 2 h a 190°C	172	178	165	175	202	182
Tg tras 2 h a 190°C y 2 h a 220°C	172	181	179	196	210	182
1) Entalpía de la mezcla recién preparada						
2) Dos picos observados (indica una reacción discontinua)						
Dihidrobenzoxazina (1) corresponde a la fórmula (IV) con X ³ = -CH ₂ - (dihidrobenzoxazina a base de bisfenol F)						

La tabla 2 muestra el ejemplo comparativo C5 que es una composición termoendurecible que comprende una dihidrobenzoxazina que contiene fósforo. Las cantidades de componentes a los que se hace referencia, se

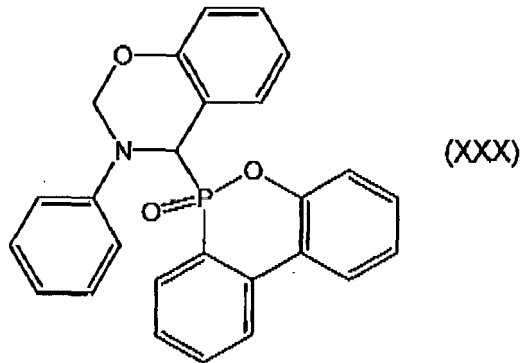
mencionan en partes en peso.

Tabla 2

Componentes	C5
Dihidrobencoxazina (2)	5
Hexafluoroantimoniato de N-bencilquinolinio	0,25
Benzopinacol	0,15
Tiempo de gelificación a 190°C [s]	50
CDB 30-350; 20°C/min	
T de inicio [°C]	
T pico [°C]	251/309 ²⁾
Entalpía [J/g]	17/55
Tg tras 2 h a 190°C	88
Tg tras 2 h a 190°C y 2 h a 220°C	144
1) Entalpía de la mezcla reciente	
2) Dos picos observados (indica una reacción discontinua)	

5

La dihidrobencoxazina (2) corresponde a la fórmula (XXX) que es una dihidrobencoxazina que contiene fósforo dada a conocer en el documento WO 02/057279 A1.

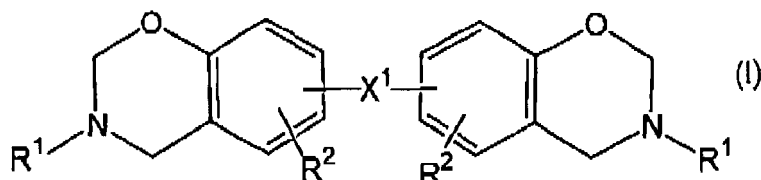


10

El ejemplo comparativo C5 muestra una temperatura de transición vítrea inferior tras curar, en comparación con la composición termoendurecible según la presente invención A1 y A2. Adicionalmente, el ejemplo comparativo C5 se descompone tras el calentamiento.

REIVINDICACIONES

1. Composición termoendurecible que comprende
 - (a) al menos un componente de dihidrobenzoxazina libre de fósforo; y
 - (b) al menos una sal de amonio cuaternario que comprende
 - i) un catión de un compuesto aromático N-heterocíclico que comprende uno o dos átomos de nitrógeno y
 - ii) un anión,
 - (c) un iniciador de radicales térmico seleccionado de un pinacol o un derivado éter, éster o sililo del mismo.
2. Composición termoendurecible según la reivindicación 1, en la que el componente (a) es una bis(dihidrobenzoxazina).
3. Composición termoendurecible según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente (a) es una bis-(dihidrobenzoxazina) de fórmula (I),



en la que

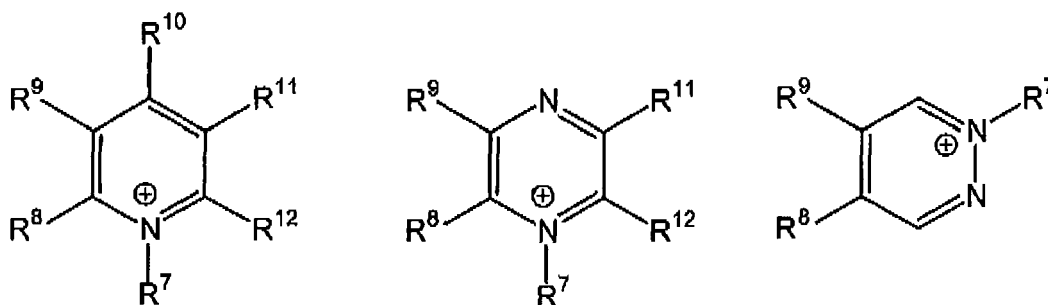
cada R¹ es independientemente alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está sustituido con un alquilo C₁-C₄; arilo C₆-C₁₈ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆;

cada R² es independientemente hidrógeno, dialquilamino; alquiltio; alquilsulfonio; alquilo C₁-C₁₆; alqueno C₁-C₁₆; alcoxilo C₁-C₁₈; alcoxi C₁-C₁₆-alqueno C₁-C₁₆; cicloalquilo C₅-C₁₂ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆; arilo C₆-C₁₂ que está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆; o aril C₆-C₁₂-alqueno C₁-C₁₆ en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alcoxilo C₁-C₆;

X¹ es un grupo de unión en puente bivalente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, -N(R³)-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -S(O)₂-O-, -O-S(O)₂-O-, alqueno C₁-C₁₆, alqueno difilo C₂-C₁₆, cicloalqueno C₃-C₁₂, cicloalqueno difilo C₅-C₁₂, -Si(OR³)₂- y -Si(R³)₂-; y

R³ es H, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅ o C₆, cicloalquilo C₅ o C₆ sustituido con metilo, etilo, fenilo; bencilo o fenilet-2-ilo.

4. Composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de amonio cuaternario (b) comprende un catión de un compuesto aromático N-heterocíclico sustituido o no sustituido que se selecciona de piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, picolina, lutidina, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, ftalazina, quinazolina, acridina, fenantridina y fenantrolina.
5. Composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de amonio cuaternario (b) comprende un catión de fórmulas (XIII), (XIV) y (XV):

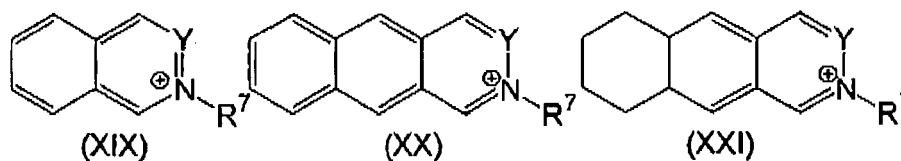
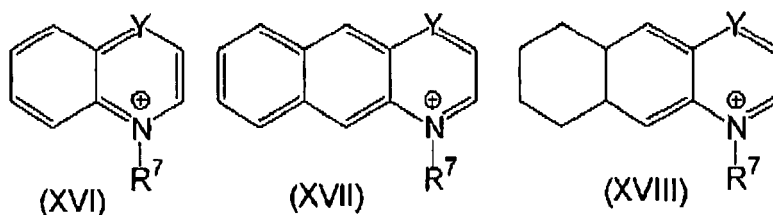


en las que R⁷ es alquilo C₁-C₁₈; aril-alquileo C₁-C₆ en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₈-alquileo C₁-C₈, alquioxilo C₁-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-carbonilo, lineales o ramificados, halógeno o hidroxilo; alcoxi C₃-C₁₆-alquileo C₁-C₈ o benzoil-metileno;

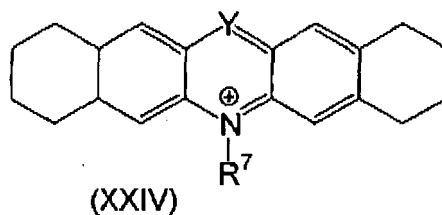
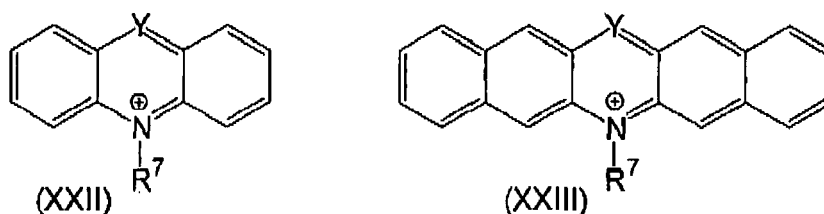
5 cada uno de R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo, o R⁸ y R⁹ o R⁹ y R¹⁰ o R¹⁰ y R¹¹ o R¹¹ y R¹², junto con los dos átomos de carbono a los que están unidos, son un radical benzo, nafto, piridino o quinolino condensado.

10 6. Composición termoendurecible según la reivindicación 5, en la que R⁷ se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, dodecilo, octadecilo, bencilo, fenilet-2-ilo, acetilo y benzóilo.

15 7. Composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de amonio cuaternario (b) comprende un catión seleccionado de una o más de las fórmulas (XVI) a (XXIV) en las que Y es o bien -CH= o bien un átomo de nitrógeno:



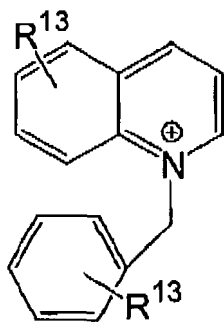
20



25

en las que R⁷ es alquilo C₁-C₁₈; aril-alquileo C₁-C₆ en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₈-alquileo C₁-C₈, alquioxilo C₁-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-carbonilo, lineales o ramificados, halógeno o hidroxilo; alcoxi C₃-C₁₅-alquileo C₁-C₈ o benzoil-metileno.

30 8. Composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de amonio cuaternario (b) comprende un catión de la siguiente fórmula:



5 en la que cada R¹³, independientemente entre sí, es alquilo C₁-C₁₈; aril-alquileo C₁-C₆ en el que el resto arilo está no sustituido o sustituido con uno o más alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₈-alquileo C₁-C₆, alquiloilo C₁-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-carbonilo, lineales o ramificados, halógeno o hidroxilo; alcoxi C₃-C₁₅-alquileo o benzoi-metileno.

9. Composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de amonio cuaternario (b) comprende un anión ii) seleccionado del grupo que consiste en BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻ y SbF₆(OH)⁻.
10. Composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (c) se selecciona de un 1,1,2,2-sustituido-etan-1,2-diol, preferiblemente 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol (benzopinacol) y dimetil éter de benzopinacol.
11. Composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente el componente (d) que tiene al menos un grupo epoxi.
12. Composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la razón en peso del componente (a) con respecto a la sal de amonio cuaternario (b) es de 100:1 a 10:2.
13. Uso de la composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de un artículo moldeado o para un procedimiento de moldeo por transferencia de resina.
14. Uso de la composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 como un recubrimiento de superficie, un material compuesto, un material laminado, una resina de colada, productos preimpregnados, productos preimpregnados para placas de circuito impreso, recubrimientos para tuberías, una resina de un procedimiento de moldeo por transferencia de resina, alas de aviones, paletas de rotores, una resina de matriz para componentes electrónicos o aplicaciones de automóviles o aeroespaciales, o un adhesivo para componentes electrónicos o aplicaciones de automóviles o aeroespaciales.
15. Productos curados fabricados a partir de la composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12.
16. Procedimiento para la fabricación de artículos que comprende las etapas de:
- a) proporcionar un material textil
 - b) impregnar el material textil con una composición termoendurecible según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 y
 - c) curar el material textil impregnado.