

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 708**

51 Int. Cl.:

C07D 263/62 (2006.01)

C07D 498/06 (2006.01)

C08K 5/357 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2008** **E 08859554 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015** **EP 2217650**

54 Título: **Composiciones curables a base de benzoxazinas, su preparación y productos curados de las mismas**

30 Prioridad:

06.12.2007 US 992917 P

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

19.01.2016

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE y

HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

KREILING, STEFAN;

SCHONFELD, RAINER;

TADEN, ANDREAS y

LEHMANN, STANLEY L.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 556 708 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 a base de benzoxazinas, su preparación y productos curados de las mismas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a macromonómeros de benzoxazina curables, un método para preparar macromonómeros de benzoxazina curables y productos curados obtenidos a partir de los macromonómeros de benzoxazina curables. Más particularmente, la presente invención se refiere a la mejora de las propiedades mecánicas y térmicas de monómeros de benzoxazina mediante el uso de endurecedores de separación de fases.

Descripción de la técnica anterior

15 Los polímeros de benzoxazina se prestan para hacer una gran variedad de artículos tales como compuestos de moldeo, estopas impregnadas, y preimpregnados por estar compuestos con fibras de refuerzo. Los polímeros de benzoxazina son deseables debido a sus excelentes propiedades de estabilidad térmica y propiedades mecánicas, las reacciones secundarias mínimas y las velocidades de curado razonablemente rápidas. Al mismo tiempo, los polímeros de benzoxazina tienen una química relativamente simple y se pueden preparar a partir de reactivos que son más económicos que otros polímeros termoestables, tales como bismaleimidas, poliimidas, resinas de éster de cianato que están en el mismo intervalo de temperaturas de aplicación deseado que los polímeros de benzoxazina. En comparación, un polímero de benzoxazina básico bien conocido en la técnica y hecho de dos moles de anilina, un mol de bisfenol A y cuatro moles de formaldehído tiene un coste de fabricación muy razonable.

25 Existen varios enfoques que utilizan la química de la benzoxazina. En algunos enfoques, se utilizan monobenzoxazinas hechas de monofenoles como fenol, monoaminas como anilina y formaldehído para formar polímeros. Sin embargo esos compuestos tienen baja viscosidad y una presión de vapor indeseablemente elevada y los productos obtenidos después del curado muestran una baja densidad de reticulación.

30 Otros enfoques utilizan las llamadas benzoxazinas difuncionales producidas por reacción de diaminas con monofenoles o difenoles con monoaminas y formaldehído. La ventaja de estos compuestos sobre las monobenzoxazinas es su viscosidad media a alta, una baja presión de vapor y una densidad de reticulación razonablemente alta después del curado.

35 En aún otro enfoque, se han usado las diaminas y los difenoles, junto con una cantidad apropiada de formaldehído para sintetizar benzoxazinas con más de dos restos de benzoxazina por molécula.

40 En un estudio Takeichi, Kano y Agag (publicado en Polymer 46 (2005) pp.12172-12180) investigaron la influencia de diaminas alifáticas que difieren en longitud de cadena, que se utilizaron en la preparación de benzoxazinas con bisfenol A y paraformaldehído, en la elongación de ruptura de la película de benzoxazina curada. En comparación con las diaminas aromáticas presentan menor resistencia y módulo. Sin embargo, la mayoría de las diaminas alifáticas de cadena larga investigadas tenía una longitud de cadena de seis átomos de carbono entre los dos grupos amino.

45 El documento US 2003/0023007 divulga benzoxazinas protegidas terminalmente con aminas aromáticas primarias de bajo peso molecular y su uso para la producción de compuestos de moldeo, estopas impregnadas y materiales preimpregnados por estar compuestos con fibras de refuerzo. Sin embargo, los inventores utilizaron diaminas y difenoles que tienen dimensiones moleculares relativamente pequeñas y el producto objetivo tenía un peso molecular muy bajo debido a la amplia protección terminal del producto.

50 En otra publicación de Allen & Ishida (Journal of Applied Polymer Science, 101 (2006) pp.2798-2809) se investigó el efecto de la longitud de la cadena de la diamina alifática sobre las propiedades físicas y mecánicas de las resinas flexibles de polibenzoxazina. La diamina más larga utilizada en la síntesis de monobenzoxazinas era la 1,12-diamino dodecano.

55 En tres publicaciones de solicitudes de patentes japonesas núms. 2007-146070, 2007-154018 y 2007-106800 Yuji, Kazuo y Hatsuo presentaron monómeros de benzoxazina derivados de formaldehído, difenoles y diferentes grupos diaminas. En el documento JP-A 2007-154018 se revelaba que las hexametileno diaminas con sustituyentes grupo metilo en la cadena de hexametileno proporcionaban resinas termoendurecibles con propiedades dieléctricas sobresalientes, que tenían una constante dieléctrica mejorada y una pérdida dieléctrica menor. La misma mejora se encontró en el documento JP-A 2007-106800 para el empleo alternativo de una diamina que contiene un radical alifático con un anillo de benceno entre los dos grupos amino. Finalmente otra alternativa para resolver el problema de la permitividad se publica en el documento JP-A 2007-146070 en el que como la única diamina en la preparación de benzoxazinas de polisiloxano, se divulgan diaminas con hasta diez átomos de Si.

65 Sin embargo, ninguna de las benzoxazinas anteriormente mencionadas es capaz de servir a la necesidad de un aditivo endurecedor a base de benzoxazina para ser utilizado en una amplia gama de formulaciones curables a base

de monobenzoxazina y/o dibenzoxazina como, por ejemplo, compuestos de moldeo, materiales compuestos, adhesivos reactivos y selladores y materiales de recubrimiento. En particular, se demandan productos termoestables que presenten alta resistencia a la tracción, temperaturas de transición vítrea elevadas y un módulo de elasticidad (módulo E) alto sin exhibir simultáneamente resistencia a la fractura, resistencia al impacto con entalladura y alargamiento a la rotura inferiores. Por lo tanto, una mayor resistencia a la fractura, resistencia al impacto con entalladura y alargamiento a la rotura sin pérdida de resistencia a la tracción, temperaturas de transición vítrea inferiores y módulo elástico de tales materiales curados es un objetivo de la presente invención.

Sumario de la invención

Se encontró sorprendentemente que las necesidades anteriores pueden ser satisfechas por una composición a base de benzoxazina curable que contiene al menos una benzoxazina y al menos un aditivo endurecedor que puede combinarse con la al menos una benzoxazina en el proceso de curado, en el que el aditivo endurecedor se distribuye en la composición curada en forma de dominios discretos y que al menos el 50 % de los dominios discretos en relación con la cantidad total de dominios discretos tiene una longitud máxima en cualquier dirección del espacio en el intervalo de 10 nm a 500 nm como se determina mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), en el que dicho aditivo endurecedor es un macromonomero de benzoxazina curable o un aditivo endurecedor de PU.

Preferentemente, al menos 60 %, más preferentemente al menos 75 % y más preferentemente al menos 90 % de los dominios discretos en relación con la cantidad total de dominios discretos tiene una longitud máxima en cualquier dirección del espacio en el intervalo de 10 nm a 500 nm determinado por microscopía electrónica de transmisión.

Preferentemente, la longitud máxima de los dominios en cualquier dirección del espacio está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 300 nm, lo más preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm determinado por microscopía electrónica de transmisión. Preferentemente, al menos 60 %, más preferentemente al menos 75 % y lo más preferentemente al menos 90 % de los dominios discretos entran dentro de cualquiera de los intervalos de tamaño de dominio discretos preferidos antes mencionados.

Si el tamaño de dominio discreto se va a determinar en composiciones curables que contienen otro material en partículas, tales como partículas de nanosílice o similares, se prepara una preparación en blanco con la misma composición (aparte del material en partículas) para determinar los tamaños de dominio discretos y la distribución del tamaño del dominio discreto.

En particular, fue sorprendente encontrar que la mejora deseada en cuanto a la tasa de liberación de energía crítica (G1c) de las resinas a base de benzoxazina curadas se puede lograr proporcionando las composiciones curables descritas anteriormente.

Descripción detallada de la invención

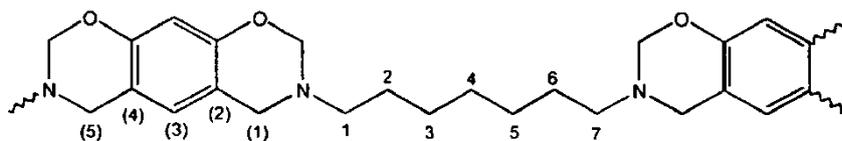
Para permitir que el experto en la técnica produzca tales composiciones curables de la invención, los endurecedores, en particular los endurecedores termoplásticos son adecuados para formar los dominios discretos separados por fases en una matriz de benzoxazina. Tales endurecedores termoplásticos se describen a continuación.

Endurecedores termoplásticos basados en benzoxazina

Los endurecedores basados en benzoxazina son endurecedores curables que consisten en un macromonomero de benzoxazina curable.

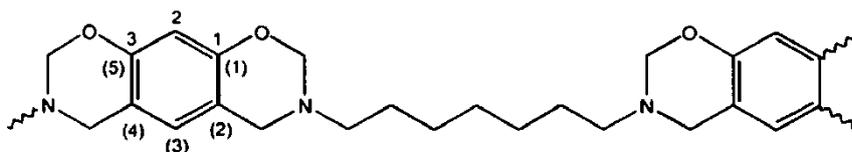
Dichos macromonomeros de benzoxazina curables contienen al menos 3 anillos de benzoxazina y al menos un fragmento alifático, heteroalifático, aralifático, heteroaralifático, aromático o heteroaromático, comprendiendo el fragmento una cadena de átomos más corta que contiene al menos 40 átomos consecutivos entre dos átomos de nitrógeno de la benzoxazina o entre dos átomos de oxígeno de la benzoxazina y dicha cadena de átomos no debe incluir ningún átomo en el anillo oxazina. Preferentemente, dichos macromonomeros de benzoxazina curables comprenden al menos 50, más preferentemente al menos 70 y lo más preferentemente al menos 100 átomos consecutivos entre dos átomos de nitrógeno de la benzoxazina o entre dos átomos de oxígeno de la benzoxazina, y dicha cadena de átomos no debe incluir ningún átomo en el anillo de oxazina.

El recuento de la cadena de átomos más corta entre dos átomos de nitrógeno de la benzoxazina puede ser ejemplificado en la siguiente estructura:



5 La cadena de átomos más corta contiene 7 átomos consecutivos. Dado que la cadena de átomos más corta que contiene 5 átomos consecutivos marcados con los números entre paréntesis incluye átomos del anillo oxazina (átomo de marcado (1)), no es una cadena de átomos utilizable para la determinación de la cadena de átomos más corta.

10 El recuento de la cadena de átomos más corta entre dos átomos de oxígeno de la benzoxazina puede ser ejemplificado en la siguiente estructura:



15 La cadena de átomos más corta contiene 3 átomos consecutivos. La cadena de átomos que contiene 5 átomos consecutivos marcados con los números entre paréntesis es más larga y por lo tanto no es la cadena de átomos más corta. De nuevo, una cadena de átomos que incluye átomos de oxazina no es utilizable para la determinación de cualquier longitud de cadena de átomos.

20 La longitud mínima de la al menos un fragmento en el macromonomero de benzoxazina curable, que comprende una cadena de átomos más corta que contiene al menos 40 átomos consecutivos entre dos átomos de nitrógeno de benzoxazina o entre dos átomos de oxígeno de benzoxazina y que no debe incluir ningún átomo en el anillo de oxazina, garantiza que el fragmento es lo suficientemente flexible como para cumplir con el requisito de una separación de fases en la resina de benzoxazina.

25 Tales macromonomeros de benzoxazina se pueden preparar a partir de poliaminas primarias, preferentemente diaminas y polifenoles, preferentemente difenoles de diferente naturaleza química en presencia de formaldehído o un compuesto de liberación de formaldehído, tales como paraformaldehído, trioxano, polioximetileno o formalina.

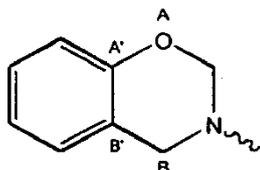
30 Considerando que los macromonomeros de benzoxazina exhiben un comportamiento termoplástico, los productos obtenidos mediante el curado de los macromonomeros de benzoxazina son termoestables. La reacción de curado se puede llevar a cabo calentando con o sin catalizadores o aditivos adicionales; sin embargo, a temperaturas más bajas es necesario en la mayoría de los casos el uso de un catalizador.

35 Los macromonomeros de benzoxazina curables pueden ser lineales o ramificados. Los artículos lineales se obtienen mediante el uso de diaminas y difenoles. La incorporación de aminas con más de dos grupos amino primarios o polifenoles con más de dos grupos hidroxilo fenólicos conduce a macromonomeros ramificados.

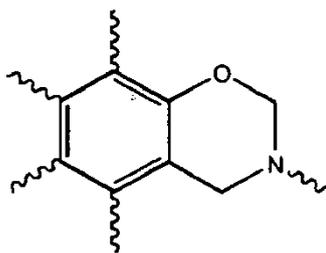
El término "macromonomero de benzoxazina" tal como se utiliza en la presente invención se refiere a un oligómero o polímero, que comprende al menos una unidad de benzoxazina polimerizable.

40 El término "unidad de benzoxazina polimerizable" se refiere a un elemento estructural de un oligómero o polímero, que comprende al menos un anillo de benzoxazina, en el que el anillo de benzoxazina exhibe una estructura de anillo cerrado.

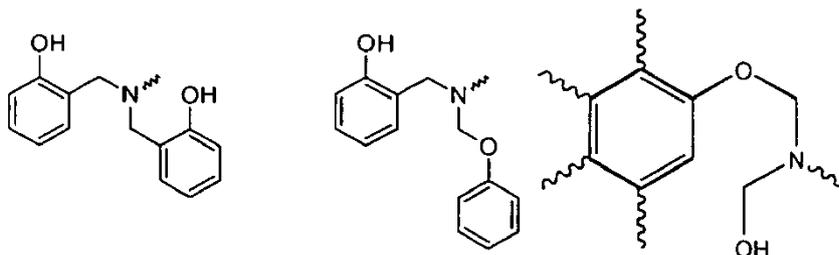
45 Parte de los al menos 3 anillos de benzoxazina en el macromonomero de benzoxazina curable de la presente invención puede ser "de anillo abierto" y todavía se cuenta como anillo de benzoxazina en el sentido de la presente invención, es decir, puede tener una estructura



50 donde el enlace covalente entre el átomo A y A' o el átomo de B y B', está abierto en lugar de



Otros ejemplos de estructuras de anillo abierto se dan a continuación



5

La estructura de anillo abierto influye en las propiedades del macromonómero de benzoxazina curable en macromonómero en el sentido de que hace que sea menos rígido y presenta una ductilidad mejorada. El número de estructuras de anillo abierto es normalmente no más de 60 %, preferentemente no más de 40 y lo más preferentemente no más de 20 % del número total de estructuras de benzoxazina de anillo cerrado y de anillo abierto.

El uso de diferentes combinaciones de poliaminas y/o polifenoles, las propiedades, tales como la temperatura de transición vítrea, la viscosidad y solubilidad de los macromonómeros de benzoxazina curables termoplásticos se puede variar en una amplia gama. Por lo tanto los macromonómeros de benzoxazina pueden ser de fluidos hasta sólidos y la temperatura de transición vítrea de los materiales curados puede variar desde alrededor de -100 °C hasta mucho más que 200 °C. Se puede obtener incluso material curado que tiene más de una temperatura de transición vítrea. La elección de uno o más fragmentos de cadena larga diferentes, los denominados fragmentos "blandos" que tienen las cadenas de al menos 40 átomos anteriormente mencionadas permiten el ajuste de la miscibilidad y la compatibilidad con varias resinas, así como el ajuste de las estructuras de la fase interna de diferentes resinas, cuando el macromonómero de benzoxazina curable se utiliza como endurecedor para mejorar la resistencia al impacto y para dar simultáneamente una temperatura de transición vítrea alta y un módulo elástico alto.

Los macromonómeros de benzoxazina curables destacan por su buena resistencia a los disolventes y una buena estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente e incluso hasta 40 a 60 °C. Muestran, además, un flujo en frío reducido.

Los endurecedores de macromonómero de benzoxazina curables se pueden preparar en un disolvente, incluyendo los reactivos al menos un polifenol, al menos una poliamina primaria y formaldehído o un reactivo que libera formaldehído. El método de preparación de estos endurecedores comprende: combinar dichos reactivos, calentar la mezcla de dichos reactivos bajo reflujo, eliminar el agua de la mezcla de reacción, y separar el macromonómero de benzoxazina curable a partir del disolvente, mediante el cual al menos uno de los polifenoles es tal, que la cadena de átomos más corta entre dos grupos hidroxilo fenólicos contiene al menos 40 átomos y/o al menos una de las poliaminas primarias es tal, que la cadena de átomos más corta entre dos grupos amino primarios contiene al menos 40 átomos.

En particular, un alto contenido de fragmentos "blandos" de, por ejemplo 50 % en peso basado en el peso total del macromonómero de benzoxazina curable o incluso mayor, tal como 70 o 80 % en peso dará lugar a endurecedores altamente preferidos.

La constitución química de los fragmentos blandos puede variar en intervalos muy amplios y puede elegirse, por ejemplo, de poliéteres, poliésteres, poliuretanos, poli(met)acrilatos, polibutadienos y similares, así como polidialquilsiloxanos o residuos de hidrocarburos que contienen siloxanos. Además de los polímeros, también se pueden usar oligómeros y monómeros de cadena larga y monómeros. En general el fragmento blando se puede personalizar libremente y puede, por ejemplo, construirse mediante la química del poliuretano.

En una realización preferida adicional, el endurecedor incluye una mezcla de dos o más fragmentos blandos dentro de un macromonómero de benzoxazina curable para ajustar las propiedades para que sean compatibles con la matriz de resina en la que el macromonómero de benzoxazina curable, debe incorporarse para formar los dominios

50

discretos. La compatibilidad con la matriz debe ser suficiente para disolver homogéneamente el endurecedor en las resinas de benzoxazina y para evitar separaciones de fases macroscópicas de los componentes.

5 En general, los fragmentos blandos se introducen en el macromonómero de benzoxazina curable mediante la elección de poliaminas primarias y polifenoles.

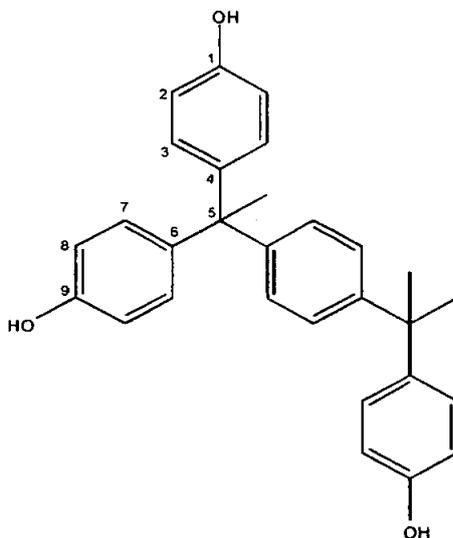
El término "poliamina primaria" describe un compuesto que contiene al menos dos grupos amino primarios.

10 El término "polifenoles" describe un tipo especial de poliol, que es un compuesto aromático que contiene al menos dos grupos hidroxilo fenólicos en la molécula. Un "grupo hidroxilo fenólico" se considera cualquier grupo hidroxilo unido a un residuo de benceno o naftalina. Los al menos dos grupos hidroxilo fenólicos se pueden unir a los mismos o diferentes residuos de benceno o naftalina y al menos uno de los átomos de carbono adyacentes al átomo de carbono al que está unido el grupo hidroxilo fenólico tiene que estar unido a hidrógeno (-CH=).

15 Las poliaminas primarias y polifenoles preferidos son diaminas y difenoles.

En una diamina o un difenol el fragmento blando es igual al fragmento entre los dos grupos amino y los dos grupos hidroxilo fenólicos, respectivamente, y la cadena de átomos más corta que contiene 40 átomos consecutivos es la cadena de átomos más corta entre los dos grupos amino y los dos grupos hidroxilo fenólicos, respectivamente.

20 Un ejemplo para el cálculo en un trifenol (trifenol PA) es el siguiente:



25 El significado del término "cadena de átomos más corta entre dos grupos hidroxilo fenólicos" fácilmente se puede demostrar para el anterior trifenol PA. La cadena de átomos más corta entre dos grupos hidroxilo fenólicos es la cadena de átomos, en la que la cadena de átomos está marcada con los números "1" a "9", comenzando con el átomo de carbono marcado como "1" y terminando con el átomo de carbono marcado como "9". El átomo de carbono al que está unido el tercer grupo hidroxilo está separado del átomo de carbono marcado por los átomos de carbono "1" o "9" por 14 átomos de carbono. Por lo tanto, la cadena de átomos entre el tercer grupo hidroxilo y uno cualquiera de los otros grupos hidroxilo contiene 14 átomos de carbono y no es en consecuencia la cadena de átomos más corta entre dos grupos hidroxilo fenólicos. Sin embargo el trifenol PA no es adecuado como el "al menos un polifenol", en el que la cadena de átomos más corta entre dos grupos hidroxilo fenólicos contiene al menos 40 átomos", ya que la cadena más corta de átomos de carbono contiene solo 9 átomos de carbono.

35 Los polifenoles que satisfacen el requisito de que la cadena de átomos más corta entre dos grupos hidroxilo fenólicos debe contener al menos 40 átomos se pueden sintetizar fácilmente a partir de compuestos de cadena larga suficientemente largos, de que la cadena de átomos más corta entre grupos terminales después de la modificación del grupo terminal con un compuesto grupo hidroxilo fenólico cumple con el requisito anterior. Un ejemplo de un difenol como compuesto diana puede, por ejemplo, iniciarse con un poliéterdiol terminado en α,ω -hidroxilo, poliésterdiol diol o polibutadieno diol, haciendo reaccionar dicho polímero con un diisocianato para obtener un polímero terminado en α,ω -isocianato y hacer reaccionar dichos dos grupos isocianato cada uno con uno de los difenoles anteriormente mencionados o un aminofenol. La longitud de la cadena del poliéter diol, poliéster diol o polibutadieno diol debe ser elegido de modo, que después de la adición de diisocianato y difenol o aminofenol en los extremos terminales respectivos, la cadena de átomos más corta entre los dos grupos hidroxilo fenólicos contiene al menos 40 átomos.

Diaminas heteroalifáticas que satisfacen el requisito de que la cadena de átomos más corta entre dos grupos amino primarios debe contener al menos 40 átomos son, por ejemplo, $\text{NH}_2\text{-}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O}]_{33}\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$ (Jeffamine® D-2000; Huntsman Corp.) o $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si(CH}_3)_2\text{-[O-Si(CH}_3)_2]_{34-41}\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ (aceite de silicona reactivo, Fluid NH 40 D, Wacker Chemie AG).

Diaminas aromáticas que satisfacen el requisito de que la cadena de átomos más corta entre dos grupos amino primarios debe contener al menos 40 átomos son, por ejemplo, $\text{NH}_2\text{-(p-Ph)-CO-[O-(CH}_2)_4]_{9,10}\text{-O-CO-(p-Ph)-NH}_2$ (p-Ph = para-fenileno; Versalink® P 650, Air Products) y $\text{NH}_2\text{-(p-Ph)-CO-[O-(CH}_2)_4]_{13-14}\text{-O-CO-(p-Ph)-NH}_2$ (p-Ph = para-fenileno; Versalink® P 1000, Air Products).

Un ejemplo de una triamina heteroalifática que satisface el requisito de que la cadena de átomos más corta entre dos grupos amino primarios debe contener al menos 40 átomos es, por ejemplo, una poli(oxipropileno)triamina iniciada por glicerol, en el que la suma de los residuos de oxipropileno de las tres cadenas es de aproximadamente 50 (Jeffamine® T-3000, Huntsman).

El polifenol o poliamina primaria utilizada para introducir el fragmento blando en el macromonómero de benzoxazina curable tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 600 a aproximadamente 20.000 g/mol y más preferentemente al menos aproximadamente 800 a aproximadamente 5.000 g/mol y aún más preferentemente al menos aproximadamente 900 a aproximadamente 4.000 g/mol. El peso molecular promedio en peso puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un patrón de poliestireno.

Las temperaturas de transición vítrea del fragmento blando o de los fragmentos blandos del macromonómero de benzoxazina curable son preferentemente inferior a aproximadamente 100 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 60 °C y lo más preferentemente inferior a aproximadamente 25 °C. La temperatura de transición vítrea puede ser determinada utilizando un calorímetro de barrido diferencial y de la asignación de picos de transición puede llevarse a cabo mediante mediciones comparativas.

El peso molecular promedio en peso del macromonómero de benzoxazina curable de la presente invención varía preferentemente de aproximadamente 2.000 g/mol a aproximadamente 1.000.000 g/mol, más preferentemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 500.000 g/mol y más preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 400.000 g/mol. El peso molecular promedio en peso puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) utilizando un patrón de poliestireno. En el caso de que el peso molecular sea superior a 1.000.000 g/mol, la viscosidad deteriora la procesabilidad. En el caso de que el peso molecular esté por debajo de 2.000 g/mol la usabilidad como endurecedor se reduce.

Una gran ventaja de los endurecedores es proporcionar un sistema de "caja de herramientas" para personalizar los macromonómeros de benzoxazina curables para una gran variedad de propósitos en una gran variedad de campos técnicos. El empleo de fragmentos blandos que tienen diferentes parámetros de solubilidad aumenta la compatibilidad con muchas formulaciones resinosas en las que los macromonómeros de benzoxazina curables pueden utilizarse como aditivos reactivos, tales como endurecedores.

Si por ejemplo se usa una cadena de poli(óxido de etileno) como un fragmento blando, los macromonómeros de benzoxazina curables de la presente invención serán más hidrófilos en comparación con cadenas de polidimetil siloxano como un segmento blando. Sin embargo, existe una amplia gama de posibilidades para elegir entre los dos extremos. Un experto en la técnica sabe que la hidrofobicidad de las cadenas poliméricas aumenta en el siguiente orden: poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano, polibutadieno a polidimetil siloxano. Se sabe, además, que un homopolímero de óxido de etileno se puede hidrofobizar mediante copolimerización con óxido de propileno para obtener una cadena polimérica con un parámetro de solubilidad entre el poli(óxido de etileno) y el poli(óxido de propileno).

Además, la hidrofobicidad y la hidrofiliidad, respectivamente, y con ello la compatibilidad con otras formulaciones resinosas, también se pueden ajustar no solo mediante la incorporación de un tipo de fragmento blando en los macromonómeros de benzoxazina curables, sino mediante la incorporación de dos o más fragmentos blandos diferentes. Dado que la variación de las fracciones en peso de fragmentos blandos es muy fácil y permite utilizar fragmentos blandos cuyos monómeros no son copolimerizables, se prefiere incorporar dos o más fragmentos blandos diferentes en los macromonómeros de benzoxazina curables de la presente invención. Los diferentes fragmentos blandos pueden ser incorporados en los macromonómeros de benzoxazina curables de la presente invención mediante el uso de dos o más fragmentos blandos diferentes que contienen poliaminas que tienen grupos amino primarios, mediante el uso de dos o más fragmentos blandos diferentes que contienen polifenoles o mediante el uso de una mezcla de al menos un fragmento blando que contiene poliamina que tiene grupos amino primarios con al menos un polifenol que contiene otro fragmento blando. Por supuesto, la relación entre el fragmento blando que contiene reactivos también se puede variar para tener un máximo grado de libertad en la variación de diferentes fragmentos blandos.

De la misma manera en la que se definen fragmentos blandos, es posible definir fragmentos "duros" de los macromonómeros de benzoxazina curables sobre la base de la longitud de cadena de átomos y el peso molecular. Los fragmentos duros (también llamados fragmentos "rígidos" contienen como cadena de átomos más corta para conectar dos átomos de nitrógeno de benzoxazina o dos átomos de oxígeno de benzoxazina, una cadena de átomos de menos de 40 átomos consecutivos. Sin embargo dicha cadena de átomos no debe incluir ningún átomo del anillo oxazina. En general se puede afirmar que el carácter duro de los fragmentos duros es más diferente cuanto más corta es la cadena de átomos. Preferentemente, el fragmento duro contiene como cadena de átomos más corta para conectar dos átomos de nitrógeno de benzoxazina o dos átomos de oxígeno de benzoxazina, una cadena de átomos de menos de 25, aún más preferible menos de 20 y lo más preferible menos de 15 átomos consecutivos.

La mayoría de los polifenoles rígidos preferidos son difenoles rígidos. Los más simples de tales difenoles son 1,2-dihidroxi benceno, 1,3-dihidroxi benceno y 1,4-dihidroxi benceno, en los que los dos grupos hidroxilo fenólicos están unidos al mismo residuo de benceno. Un difenol con dos grupos hidroxilo fenólicos unido a diferentes residuos de benceno es, por ejemplo, bifenil-4,4'-diol (también conocido como "4,4'-bifenol"). Otros ejemplos adecuados de difenoles son, por ejemplo, bisfenol A, bisfenol P, bisfenol M, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol AP, bisfenol E, 4,4'-oxidifenol, 4,4'-tiodifenol, bis(4-hidroxifenil)metanona, bifenil-2,2'-diol, 4,4'-(ciclohexan-1,1-diil)difenol o 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexan-1,1-diil)difenol (bisfenol TMC).

Ejemplos de diaminas alifáticas rígidas son diaminas de alquileo como etano-1,2-diamina, propano-1,3-diamina, propano-1,2-diamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina y hexano-1,6-diamina o diaminas alifáticas que contienen estructuras cíclicas como 4,4'-metilendiciclohexanamina (DACHM), 4,4'-metilénbis(2-metilciclohexanamina) (Laromin C260) y 3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexanamina (isoforona diamina (IPDA)).

Ejemplos de diaminas heteroalifáticas rígidas son $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, $\text{NH}_2-[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}]_{2.5}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$ (Jeffamine® D-230; Huntsman Corp.), $\text{NH}_2-[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}]_6-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$ (Jeffamine® D-400; Huntsman Corp.) y $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{10-15}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ (aceite de silicona reactivo, Fluid NH 15 D, Wacker Chemie AG).

Un ejemplo de una diamina aralifática rígida es m-xililén diamina (MXDA).

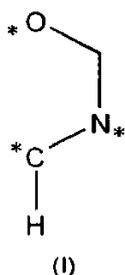
Ejemplos de diaminas aromáticas rígidas son benceno-1,3-diamina, benceno-1,4-diamina, 4,4'-metilendianilina, 4,4'-oxidianilina, 4,4'-tiodianilina, 4,4'-sulfonildianilina, 3,3'-sulfonildianilina, 4,4'-(2,2'-(1,4-fenilén) bis(propano-2,2-diil)dianilina (bisaniilina P) y $\text{NH}_2-(p\text{-Ph})-\text{CO}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_4]_{3-4}-\text{O}-\text{CO}-(p\text{-Ph})-\text{NH}_2$ (p-Ph = para-fenileno; Versalink ® P 250, Air Products)).

La poliamina o polifenol usado para introducir el fragmento duro en el macromonómero de benzoxazina curable tiene preferentemente un peso molecular de menos de aproximadamente 600 g/mol. Más preferentemente, el peso molecular es de aproximadamente 46 a aproximadamente 500 g/mol y aún más preferentemente al menos aproximadamente 60 a aproximadamente 450 g/mol. El peso molecular se puede determinar mediante espectrometría de masas. De los ejemplos antes mencionados para los difenoles rígidos y las diaminas primarias rígidas todos los ejemplos, salvo uno, cumplen con el requisito preferido para tener un peso molecular de menos de 600 g/mol. La única excepción es el aceite de silicona reactivo Fluid NH 15 D que tiene un peso molecular más alto. A pesar de que su peso molecular está más en el intervalo de un fragmento blando que contiene diaminas y algunas de sus propiedades hacen que se le pueda clasificar como un fragmento blando que contiene diamina, en la presente memoria, se le clasifica como una diamina "rígida" debido a su cadena de átomos de alrededor 27 a 39. Por consiguiente este compuesto no se emplea como una única fuente de un fragmento blando en la presente invención.

Para la mayoría de los propósitos, se prefiere que el contenido de segmentos blandos en % en peso respecto al peso total de macromonómero de benzoxazina curable sea al menos de aproximadamente 50 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 70 % en peso y más preferentemente al menos aproximadamente 80 % en peso.

Estructuras particularmente preferidas de macromonómeros de benzoxazina curables se describen mediante la siguiente descripción formal.

En una realización preferida, el macromonómero de benzoxazina curable contiene fragmentos unidos covalentemente de la siguiente fórmula general (I)



en la que

5 los símbolos asterisco (*) en los átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno representan sitios de unión a los fragmentos A y B del macromonomero de benzoxazina curable, estando los fragmentos A y B formalmente unidos al fragmento de fórmula general (I) a través de enlaces covalentes sencillos, de modo que se lleva a cabo el procedimiento siguiente:

10 (a) en primer lugar, se unen al menos n fragmentos de fórmula general (I) a través de sus sitios de unión de carbono y oxígeno a los sitios de unión del átomo de carbono adyacente de uno o más residuos de benceno o naftaleno, lo que constituye el fragmento A o que forman parte de un fragmento A para obtener restos de benzoxazina que contienen n sitios de unión de nitrógeno, con lo cual n es un número entero de dos o más; y

15 (b) en segundo lugar, uniendo cada uno de los n fragmentos B que tienen independientemente m sitios de unión, a través de uno de los m sitios de unión a uno de los sitios de unión de nitrógeno del fragmento obtenido en (a), con lo cual m es un número entero de dos o más;

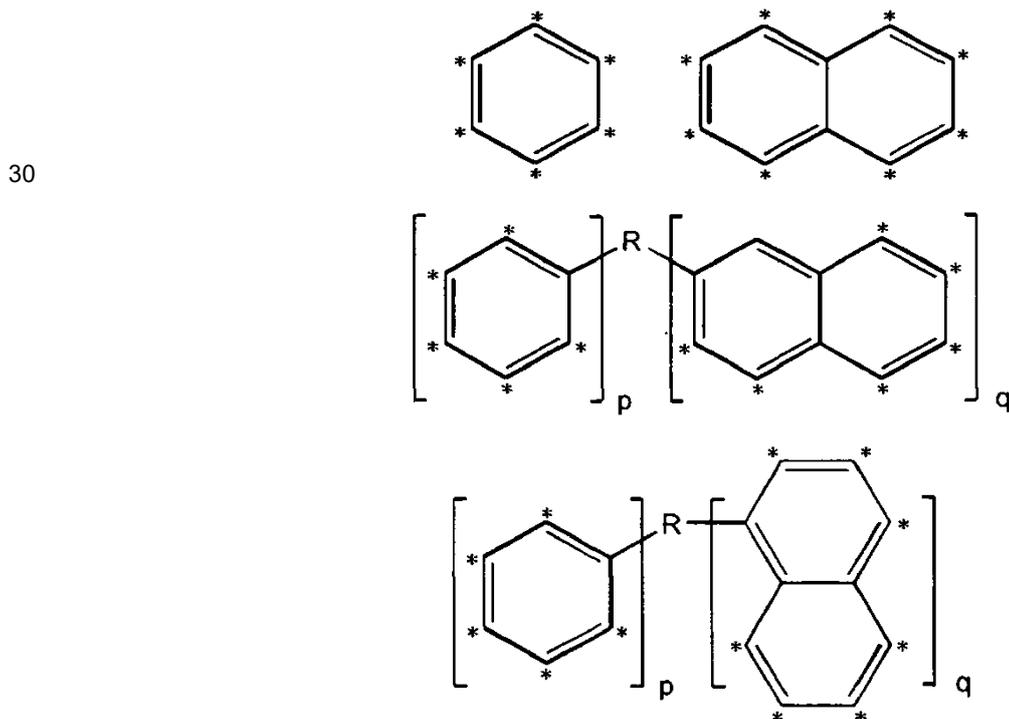
(c) en tercer lugar uniendo a los n (m-1) sitios de unión residuales del fragmento obtenido en (b) n (m-1) fragmentos obtenidos de forma independiente de acuerdo con (a) a través de los sitios de unión de nitrógeno de los fragmentos obtenidos de acuerdo con (a);

20 (d) llevando a cabo posteriormente (b) y (c) repetidamente hasta que se alcanza la longitud deseada del macromonomero de benzoxazina resultante, por lo que la última repetición termina con (b) o (c); y

(e) uniendo a cualquier sitio de unión restante H, OH o NH₂.

25 El uno o más de los fragmentos A y B están constituidos de tal modo que la cadena más corta de átomos entre dos sitios de unión de dicho uno o más fragmentos al sitio de unión del oxígeno del fragmento con la fórmula general (I) en el caso del fragmento A y al sitio de unión de nitrógeno del fragmento con la fórmula general (I) en el caso del fragmento B, se compone de por lo menos 40 átomos.

Fragmentos particularmente preferidos A se seleccionan del grupo que consiste en



en los que

cualesquiera dos átomos de carbono adyacentes marcados con símbolos de asterisco (*) pueden servir como sitios de unión a los sitios de unión del carbono y oxígeno de los fragmentos de fórmula general (I) y los átomos de carbono restantes marcados con símbolos de asterisco (*) están unidos a un residuo seleccionado del grupo que

5 consiste en H, un hidrocarburo alifático o heteroalifático sustituido o no sustituido con 1 a 8 átomos de carbono, un hidrocarburo aralifático o heteroaralifático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de carbono, un hidrocarburo aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de carbono, OH, NH₂ o halógeno; siendo la suma de p + q un número entero de dos o más;

10 siendo R un residuo seleccionado del grupo que consiste en residuos de hidrocarburo alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos o heteroaromáticos, monoméricos, oligoméricos y poliméricos, sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada, residuos de siloxano o polisiloxano, de modo que cualquiera de los residuos R anteriormente mencionados opcionalmente contiene además uno o más grupos éster, uretano, urea o éter;

15 y en el caso de que p + q = 2, los residuos R también pueden ser un enlace sencillo covalente que conecta directamente los residuos de los unidos al mismo.

Los fragmentos B preferidos se seleccionan del grupo que consiste en residuos de hidrocarburo alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos o heteroaromáticos, monoméricos, oligoméricos y poliméricos, sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada y residuos de siloxano o polisiloxano, de

20 modo que cualquiera de los residuos R anteriormente mencionados contienen opcionalmente además uno o más grupos éster, uretano, urea o éter. Los fragmentos B más preferidos se pueden derivar de las poliaminas primarias anteriormente descritas, si los grupos amino primarios se sustituyen por "sitios de unión".

En una realización preferida, los fragmentos A se basan en uno o más fragmentos de benceno solamente, es decir, no contienen un fragmento de naftalina (q = 0). Los más preferidos son aquellos fragmentos A en los que p = 2 a 6, aún más preferible 2 o 3 y q = 0. Tal estructura puede ser derivada de los polifenoles descritos anteriormente, si los

25 grupos hidroxilo fenólicos se sustituyen por "sitios de unión".

El endurecedor macromonomero de benzoxazina curable de la presente invención se puede preparar en un disolvente, incluyendo los reactantes al menos un polifenol, al menos una poliamina primaria y formaldehído o un

30 reactante liberador de formaldehído, comprendiendo el método de preparación

(i) combinar dichos reactivos,

(ii) calentar la mezcla de dichos reactivos bajo reflujo,

35 (iii) eliminar el agua de la mezcla de reacción, y

(iv) separar el macromonomero de benzoxazina curable a partir del disolvente,

de modo que

40 a. al menos uno de los polifenoles es tal, que la cadena de átomos más corta entre dos grupos hidroxilo fenólicos contiene al menos 40 átomos; y/o

b. al menos una de las poliaminas primarias es tal, que la cadena de átomos más corta entre dos grupos amino primarios contiene al menos 40 átomos.

45 En particular, un recipiente de reacción se mantiene a una temperatura no más caliente que aproximadamente 250 °C, preferentemente no más caliente que aproximadamente 150 °C y lo más preferentemente no más caliente que aproximadamente 10 °C mientras se añaden los reactantes, preferentemente en una atmósfera de gas inerte, tal como gas nitrógeno. El recipiente de reacción se puede enfriar con hielo o con cualquier otro mecanismo de enfriamiento. Los reactantes pueden ser disueltos o dispersados en disolventes, tales como tolueno y/o acetato de

50 etilo, preferentemente antes de añadir al recipiente. Más preferentemente, los reactantes se añaden en pequeñas cantidades para asegurar que la temperatura se mantiene según lo deseado.

Un disolvente preferido es una mezcla de tolueno y acetato de etilo. Se prefiere que la relación tolueno/acetato de etilo sea de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 6:1. Sin embargo, se puede emplear cualquier combinación de los disolventes anteriormente mencionados desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 4:1. El uso de una combinación de disolventes es ventajoso en el sentido de que se acelera la recogida de agua por destilación azeotrópica. Por el contrario, el empleo de tolueno o acetato de etilo solos tiene como resultado un proceso de destilación lento y tedioso. La combinación de disolventes también es ventajoso porque permite la separación de agua del disolvente en una trampa de destilación de Barrett o Dean-Stark potente, permitiendo que casi todo el

60 disolvente sea devuelto al recipiente de reacción. Sin embargo, dependiendo de la solubilidad del endurecedor del macromonomero de benzoxazina también puede ser preferible usar solamente tolueno como disolvente.

También se pueden utilizar otros disolventes tales como xileno, ciclohexano y cloroformo o disolventes solubles en agua como tetrahidrofurano, dioxano, etanol o propanol, sin embargo, los disolventes solubles en agua son menos preferidos, ya que no son adecuados si el producto final se ha de separar y purificar por procedimientos de lavado con soluciones acuosas.

65

En general, la mezcla de reacción se calienta lentamente a una temperatura a la que se produce una reacción exotérmica en forma de ebullición rápida. El recipiente se mantiene a reflujo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas, preferentemente de 2 a 8 horas y lo más preferentemente de 4 a 7 horas.

5 El subproducto agua se recoge por cualquier método convencional en la técnica, como a través de una trampa de Barrett. Si es apropiado, se puede añadir durante la ebullición a reflujo disolvente adicional que forma una mezcla azeotrópica con agua, tal como tolueno o acetato de etilo. Siguiendo el procedimiento anterior, el rendimiento del macromonomero de benzoxazina curable oscila generalmente de 90 a 100 % del rendimiento teórico.

10 Si los grupos amino primarios terminales o los grupos hidroxilo fenólicos terminales deben estar protegidos terminalmente, la mezcla de reacción se enfría y se añade un compuesto reactivo con los grupos amino primarios o los grupos hidroxilo fenólicos, por ejemplo, un compuesto de isocianato. Sin embargo, los grupos amino primarios terminales pueden hacerse reaccionar con monofenoles y los grupos hidroxilo fenólicos terminales con monoaminas en presencia de formaldehído o un compuesto liberador de formaldehído, de forma análoga al procedimiento anteriormente descrito, para producir macromonomeros de benzoxazina protegidos terminalmente.

15 Después de hervir a reflujo, la mezcla de reacción se enfría y el producto de reacción se separa de los disolventes. La separación puede llevarse a cabo lavando la mezcla de reacción, preferentemente varias veces, con agua y/o solución acuosa de hidrógeno carbonato de sodio 1N, separando la fase orgánica y, opcionalmente, lavando la fase orgánica, preferentemente varias veces, con una solución de etanol en agua al 10 % en volumen, secando la solución orgánica sobre sulfato de sodio, eliminado el sulfato de sodio por filtración y evaporando el disolvente orgánico.

20 Para obtener un endurecedor macromonomero de benzoxazina curable que tiene un alto peso molecular, es necesario que la relación estequiométrica entre grupos amino primarios en la poliamina y los grupos hidroxilo fenólicos en el polifenol esté preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2,0, más preferentemente de 0,6 a 1,4, incluso más preferible de 0,8 a 1,2 y los más preferible alrededor de 1 o alrededor de 1,2. Por lo tanto, si solo se usan diaminas y difenoles para preparar el macromonomero de benzoxazina curable de la presente invención, se prefiere utilizar las diaminas y difenoles en una relación aproximadamente equimolar.

25 Otra posibilidad para obtener el macromonomero de benzoxazina curable, que tiene un peso molecular tan alto como se ha descrito anteriormente, es la de incorporar una cantidad de poliamina o de polifenoles con más de dos grupos amino primarios y/o más de dos grupos hidroxilo fenólicos, respectivamente. Esto conducirá a macromonomeros de benzoxazina curables ramificados y, a veces incluso parcialmente reticulados, que tienen un alto peso molecular. Sin embargo, si se desean macromonomeros de benzoxazina curables que tengan buena solubilidad en una amplia gama de disolventes, y que muestren buena procesabilidad, la suma de las cantidades de poliaminas con más de dos grupos amino primarios y polifenoles con más de dos grupos hidroxilo fenólicos debe mantenerse baja. Preferentemente, la cantidad de tales compuestos no debe exceder el 20 % en peso, más preferentemente 10 % en peso, basado en el peso total de poliaminas con grupos amino primarios y polifenoles.

30 Para formar un anillo de benzoxazina, son necesarios un grupo amino primario, un grupo hidroxilo fenólico y dos moléculas de formaldehído. Sin embargo se prefiere utilizar formaldehído en exceso, siendo el exceso preferentemente 10 % en mol, si se desea un grado máximo de estructuras de anillo cerrado en el macromonomero de benzoxazina curable de la presente invención.

35 Aunque todo el formaldehído puede proporcionarse como formalina, este es un método no deseable debido a que la formalina es cara e introduce una cantidad innecesaria de agua en el sistema que debe ser eliminada después. Sin embargo el empleo de formalina además de paraformaldehído en la preparación del monómero benzoxazina es ventajoso. El paraformaldehído se prefiere, ya que es significativamente menos costoso que la formalina. El empleo de formalina en combinación con el paraformaldehído proporciona suficiente agua y metanol para disolver el paraformaldehído. Alternativamente, se puede utilizar solo agua. La formalina es también ventajosa en el sentido de que mitiga la reacción exotérmica que se produce a alrededor de 80 °C a 85 °C. Se produce una violenta reacción exotérmica debido a que al generarse agua, se puede disolver más paraformaldehído, acelerando así rápidamente la velocidad de reacción. Por lo tanto, es ventajoso emplear una relación paraformaldehído/formalina de al menos 1:1, basado en el peso seco del formaldehído y preferentemente de aproximadamente 8:1 y más. Sin embargo, teniendo en cuenta la desventaja de la lenta reacción antes mencionada, el formaldehído se puede emplear en forma libre de agua tal como paraformaldehído, trioxano o solamente polioximetileno, siendo el más preferido paraformaldehído.

60 Otros endurecedores no basados en benzoxazina termoplásticos adecuados

Otra categoría de endurecedores adecuados en las composiciones curables de la presente invención se pueden preparar haciendo reaccionar uno o más polímeros que contienen grupos hidroxilo, amino y/o tiol, en particular, dichos polímeros que introducen propiedades termoplásticas en el prepolímero, con uno o más diisocianatos que tienen dos grupos isocianato con diferente reactividad y uno o más agentes de protección terminal ("protectores

terminales") que comprenden al menos un grupo hidroxilo, tiol o amino que es reactivo frente a isocianato. Estos endurecedores son muy preferidos en sistemas de curado a base de benzoxazina N-arilados.

5 Para obtener los endurecedores, el polímero que contiene el grupo hidroxilo, amino y/o tiol se hace reaccionar con uno o más diisocianatos que tienen dos grupos isocianato con diferente reactividad durante un tiempo y cantidad suficiente para garantizar la protección con isocianato del polímero u oligómero que contiene el grupo hidroxilo, amino y/o tiol. Por lo tanto, el polímero u oligómero se puede mezclar con uno o más diisocianatos que tienen dos grupos isocianato con diferente reactividad y se hacen reaccionar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 80 °C durante un período de aproximadamente 0,5 a 2,5 horas, deseablemente bajo una atmósfera inerte, tal como una capa de nitrógeno, para formar un intermedio prepolímero terminado en isocianato, con el que se hace reaccionar el protector terminal, dando lugar a la formación del endurecedor que se va a utilizar en las composiciones de la presente invención.

15 A pesar de la ruta descrita anteriormente, se pueden usar rutas alternativas, dependiendo de la naturaleza de los reactivos de partida para preparar el endurecedor.

La reacción también puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de condensación. Ejemplos de tales catalizadores incluyen las sales estannosas de ácidos carboxílicos, tales como octoato estannoso, oleato estannoso, acetato estannoso y laureato estannoso; dicarboxilatos de dialquilestaño, como dilaureato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño; aminas terciarias y mercapturos de estaño. Cuando se utiliza, la cantidad de catalizador empleado está generalmente entre aproximadamente 0,00025 y aproximadamente 5 por ciento en peso de los reactantes catalizados, dependiendo de la naturaleza de los reactantes.

25 Los endurecedores no basados en benzoxazina termoplásticos preferidos pueden estar abarcados por la siguiente fórmula (PP-I).



30 donde P es un residuo z-valente de un oligómero o polímero; X e Y se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en NR', O y S, donde R' es hidrógeno o un residuo seleccionado del grupo que consiste en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos y heteroaromáticos; D es un residuo divalente de un diisocianato que comprende dos grupos isocianato que tienen diferente reactividad, del cual se han eliminado los dos grupos isocianato con diferente reactividad para formar dos sitios de unión (valencias); E es un residuo de protección terminal, seleccionado de entre el grupo que consiste en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos y heteroaromáticos y z es un número entero de 1 a 12.

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

40 La parte polimérica u oligomérica P del polímero P-(XH)_z es preferentemente de tal naturaleza que introduce propiedades termoplásticas en el pre-polímero. Por lo tanto la naturaleza química es variable en una amplia gama que abarca poliéteres, poliésteres, poliamidas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutadienos, polisiloxanos de los cuales los más preferidos son los poliéteres.

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

50 El polímero (P-(XH)_z, definiciones indicadas más arriba) que contiene hidroxilo, amino y/o tiol utilizado para preparar el prepolímero debe tener preferentemente un peso molecular promedio numérico ("M_n") de 500 a 4000 g/mol, más preferentemente de 700 a 2.000 g/mol y lo más preferentemente de 800 a 1.600 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel ("CPG") usando patrones de polietilenglicol para fines de calibración.

55 El endurecedor no basado en benzoxazina termoplástico, preferentemente el endurecedor no basado en benzoxazina de fórmula (PP-I), debe tener, por lo tanto un peso molecular promedio en número en el intervalo de 1.000 a 100.000 g/mol, tal como 2.000 a 40.000 g/mol, medido como antes, mediante CPG.

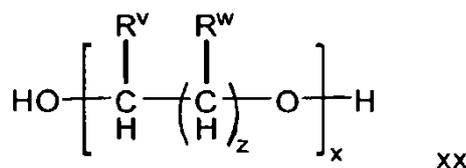
60 El residuo P más preferido es un residuo de poli(óxido de alquileno). El poli(óxido de alquileno) incluye una serie de grupos de hidrocarburo separados por átomos de oxígeno y terminados con hidroxilo, amino o tiol.

65 Los grupos de hidrocarburo deben ser preferentemente grupos alquileno, de cadena lineal o ramificada, y deben tener preferentemente de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, tal como aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, deseablemente aproximadamente 3 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

Los grupos alquileo pueden derivar, por lo tanto, de óxido de etileno, óxidos de propileno, óxidos de butileno o tetrahidrofurano. El poli(óxido de alquileo) terminado en hidroxilo, amino y/o tiol debería tener preferentemente un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 500 a aproximadamente 4.000 g/mol, tal como aproximadamente 700 a aproximadamente 2.000 g/mol y lo más preferentemente 800 a 1.800 g/mol.

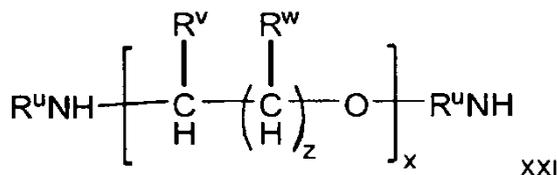
Para el propósito de la presente invención, se puede usar no solo un polímero P-(XH)_z sino también mezclas de polímeros P-(XH)_z para la preparación del endurecedor no basado en benzoxazina termoplástico, preferentemente para la preparación del endurecedor no basado en benzoxazina termoplástico de fórmula (PP-I). Dentro de esas mezclas, la naturaleza química de P, así como los pesos moleculares pueden variar dentro de los intervalos descritos.

Un polímero que contiene hidroxilo preferido para ser utilizado como P-(XH)_z puede ser descrito por la estructura XX:



donde R^v y R^w son independientemente H, metilo o etilo, z es 1-6, preferentemente 2-3 y x es 12-45, tal como 20-35. Lo más preferentemente, en los compuestos que contienen hidroxilo de fórmula general XX es que uno o ambos de R^v y R^w sean H y z sea de 2 a 3 y que el peso molecular promedio numérico determinado por el valor de x esté entre 500 y 4.000 g/mol, más preferentemente de 700 a 2.000 g/mol y lo más preferentemente de 800 a 1.600 g/mol.

Un polímero que contiene grupos amino preferido para ser utilizado como P-(XH)_z puede ser descrito por la estructura XXI:



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

Aunque se han mostrado estructuras de polímeros u oligómeros que contienen hidroxilo y amino, alternativas para su uso en la presente memoria incluyen las versiones tior de las mismas. Y, por supuesto, en la presente memoria se pueden utilizar combinaciones de tales compuestos.

Los éteres de polialquileo que contienen hidroxilo, amino y/o tior deberían utilizarse en una relación molar entre grupos OH, amino y/o SH y grupos isocianato de los uno o más diisocianatos que tienen dos grupos isocianato con diferente reactividad en un intervalo de 1:0,9 a 1:4,0, tal como 1:1,0 a 1:2,5, por ejemplo 1:1,85.

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

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

Es crucial para la presente invención usar un diisocianato para la reacción con los polímeros P-(XH)_z que contienen hidroxilo, amino y/o tior, el cual tiene dos grupos isocianato con diferente reactividad. La diferente reactividad está influenciada especialmente por los requisitos espaciales, impedimentos estéricos y/o la densidad de electrones en la vecindad de un grupo isocianato en condiciones de reacción dadas.

Sin embargo, en caso de duda, la diferencia en la reactividad con P-(XH)_z puede ser determinada fácilmente por el experto en la técnica en las condiciones de reacción generales utilizadas para hacer reaccionar el diisocianato con P-(XH)_z. Por ejemplo el análisis de RMN de ¹³C a 900 MHz puede distinguir claramente entre los átomos de carbono de isocianato de diferente reactividad. El espectro de RMN de ¹³C tomado del candidato diisocianato y comparado con el producto de reacción entre P-(XH)_z y el candidato diisocianato revelará fácilmente una preferencia del grupo isocianato más reactivo del diisocianato con los grupos XH de P-(XH)_z, en el sentido de que la señal de RMN para el átomo de carbono del grupo isocianato más reactivo desaparecerá más que la señal del átomo de carbono del grupo isocianato menos reactivo. Dado que la intensidad de la señal de RMN es cuantificable, se puede determinar la proporción entre ambos productos de reacción, uno entre P-(XH)_z y el grupo isocianato más reactivo y el otro con el grupo isocianato menos reactivo del diisocianato. Preferentemente, al menos 70 % en peso del producto debería

ser atribuido a la reacción con el grupo isocianato más reactivo del diisocianato. Incluso más preferentemente al menos 80 % en peso y lo más preferentemente al menos 90 % en peso del producto de reacción entre P- (XH)_z y el diisocianato que tiene dos grupos isocianato con diferente reactividad debería ser atribuible a la reacción con el grupo isocianato más reactivo.

5 Otro enfoque para determinar las diferentes reactividades de los grupos isocianato en un diisocianato es hacer reaccionar 1 mol de diisocianato con 1 mol de n-hexanol y determinar la relación entre los productos, es decir, monouretano, diuretano y diisocianato sin reaccionar.

10 Sin embargo un experto en la técnica puede utilizar fácilmente cualquier otro enfoque de un libro de texto para determinar diferentes reactividades.

Diisocianatos asimétricos para los fines de esta invención son diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, que tienen preferentemente un peso molecular de aproximadamente 160 g/mol a 500 g/mol, que poseen grupos NCO que tienen una reactividad diferente.

15 Ejemplos de diisocianatos asimétricos aromáticos adecuados son 2,4-tolueno diisocianato (2,4-TDI), nafatleno 1,8-diisocianato (1,8-NDI) y 2,4'-metilendifenil diisocianato (2,4'-MDI). Ejemplos de diisocianatos asimétricos cicloalifáticos adecuados son 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (isoforona diisocianato, IPDI), 2-isocianatopropilciclohexil isocianato, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano o los productos de hidrogenación de los diisocianatos aromáticos anteriormente mencionados, especialmente 2,4'-MDI o 4-metilciclohexano-1,3-diisocianato (H-TDI) hidrogenados. Ejemplos de diisocianatos asimétricos alifáticos son 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 2-butil-2-etilpentametileno diisocianato y lisina diisocianato. Diisocianatos asimétricos preferidos son 2,4-tolueno diisocianato (2,4-TDI) y 2,4'-metilendifenil diisocianato (2,4'-MDI).

25 En el contexto de la invención 2,4'-metilendifenil diisocianato (2,4'-MDI) comprende un poliisocianato que tiene un contenido de 2,4'-MDI de más de 95 % en peso, más preferentemente de más de 97,5 % en peso. Además, el contenido de 2,2'-MDI está por debajo de 0,5 % en peso, más preferentemente por debajo de 0,25 % en peso.

30 En el contexto de la invención 2,4-tolueno diisocianato (2,4-TDI) comprende un poliisocianato que tiene un contenido de 2,4-TDI de más de 95 % en peso, preferentemente de más de 97,5 % en peso y muy preferentemente de más de 99 % en peso.

35 Agentes de protección terminal E-YH

El uno o más agente de protección terminal utilizado para reaccionar con el grupo terminado en isocianato del prepolímero terminado en isocianato tienen la fórmula general E-YH, en la que E es un residuo de protección terminal, seleccionado de entre el grupo que consiste en residuos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heteroaromáticos e YH se selecciona de NHR', OH y SH, siendo R' lo definido anteriormente para los grupos XH de P-(XH)_z.

E puede estar sustituido adicionalmente, por ejemplo, por grupos funcionales reactivos, tales como OH, amino primario y secundario, tiol, oxazolona, benzoxazina o grupos silano.

45 Preferentemente E es un grupo fenólico. Más preferible E-YH es un bisfenol tal como bisfenol A, bisfenol P, bisfenol M, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol AP, bisfenol E o bisfenol TMC o un hidroxifenil éter tal como p-hidroxifenil éter y p-hidroxifenil tioéter o 4,4'-dihidroxi benzofenona, 4,4'-dihidroxi difenilo, 2,2'-dihidroxi difenilo o 4,4'-ciclohexilidendifenol, resorcinol o hidroquinona.

50 Sin embargo E no necesariamente tiene que contener un grupo funcional reactivo o un residuo aromático. Por ejemplo, se puede emplear n-butil amina como un grupo de protección terminal (E = n-butilo e YH = NH₂) o cardanol (E = m-C₁₅H_{31-2n}-fenilo, con n = 0,1,2,3 e YH = OH).

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

55 El agente de protección terminal y el prepolímero terminado en isocianato se pueden hacer reaccionar a una temperatura apropiada durante un tiempo suficiente para provocar la reacción entre los grupos isocianato y los grupos YH del agente de protección terminal. Preferentemente, esta reacción continúa durante un periodo de aproximadamente 30 minutos a 4 horas, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 100 °C, preferentemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 °C, lo más preferentemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 90 °C. Un catalizador, tal como cualquiera de los catalizadores de condensación descritos anteriormente (por ejemplo, dilaurato de dibutilestano), se puede utilizar para mejorar los tiempos de reacción en la preparación del endurecedor no basado en benzoxazina termoplástico, preferentemente el endurecedor no basado en benzoxazina termoplástico de fórmula (PP-I). Por supuesto, en la presente memoria se pueden usar combinaciones de tales compuestos.

Como preferentemente esencialmente todos los uno o más diisocianatos que tienen dos grupos isocianato con diferente reactividad se hacen reaccionar con el agente de protección terminal, se va a utilizar una cantidad apropiada de agente de protección terminal para facilitar tal reacción. La cantidad precisa de curso dependerá, por supuesto, de la naturaleza, identidad y cantidad de los reactivos restantes que se utilizan para formar el aducto y, como tal, se dejará a la discreción de las personas expertas en la materia.

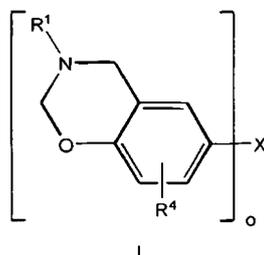
Componentes benzoxazina - matriz de resina

Los componentes de resinas de matriz para incorporar en los endurecedores anteriormente descritos se seleccionan preferentemente entre las benzoxazinas, describiéndose a continuación el más importante de ellos.

El componente benzoxazina puede ser cualquier monómero, oligómero o polímero curable que comprenda al menos un resto benzoxazina. Preferentemente los monómeros que contienen hasta cuatro restos de benzoxazina se emplean como el componente benzoxazina en forma de compuestos individuales o mezclas de dos o más diferentes benzoxazinas.

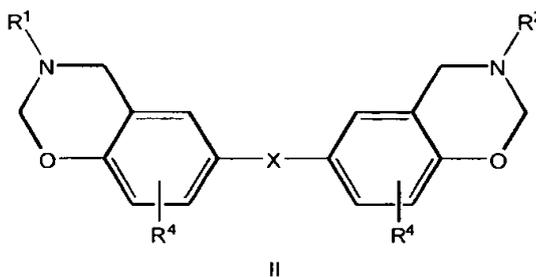
A continuación se presenta un amplio espectro de diferentes benzoxazinas adecuadas que contienen de uno a cuatro restos benzoxazina.

Una posible benzoxazina puede estar abarcada por la siguiente estructura



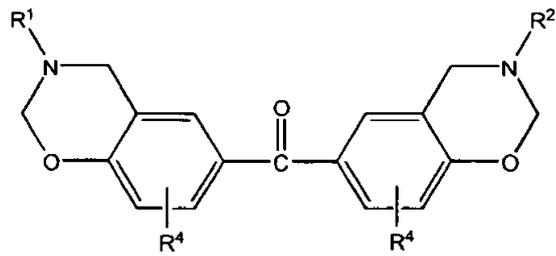
donde o es de 1-4, X se selecciona de un enlace directo (cuando o es 2), alquilo (cuando o es 1), alquilenos (cuando o es 2-4), carbonilo (cuando o es 2), oxígeno (cuando o es 2), tior (cuando o es 1), azufre (cuando o es 2), sulfóxido (cuando o es 2) y sulfona (cuando o es 2), R¹ se selecciona entre hidrógeno, alquilo, alqueno y arilo y R⁴ se selecciona entre hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno o R⁴ es un residuo divalente que crea un residuo naftoxazina fuera de la estructura de benzoxazina.

Más específicamente, dentro de la estructura I la benzoxazina puede estar abarcada por la siguiente estructura II:

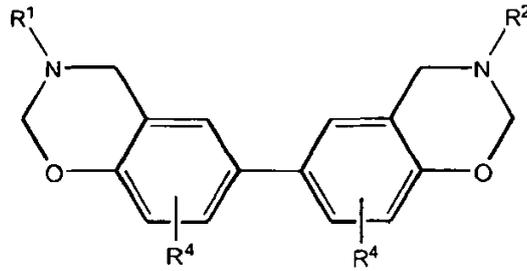


donde X se selecciona entre un enlace directo, CH₂, O, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O y O=S=O, R¹ y R² son iguales o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno, alquilo, tal como metilo, etilo, propilo y butilo, alqueno, tales como alilo, y arilo y R⁴ son iguales o diferentes y son como lo definido anteriormente.

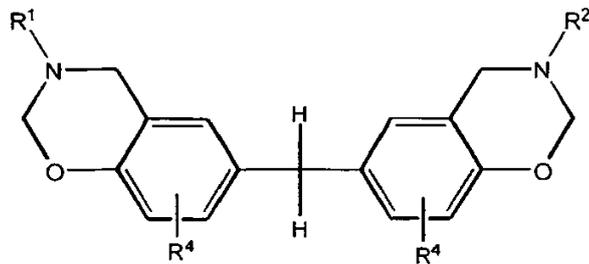
Benzoxazinas representativas dentro de la estructura II incluyen:



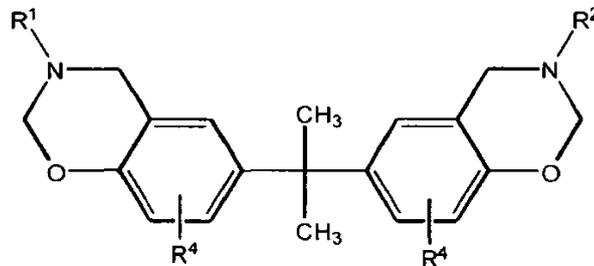
III



IV



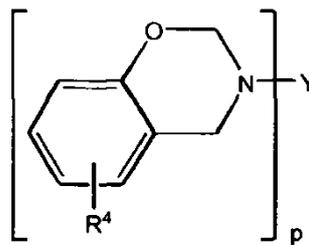
V



VI

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

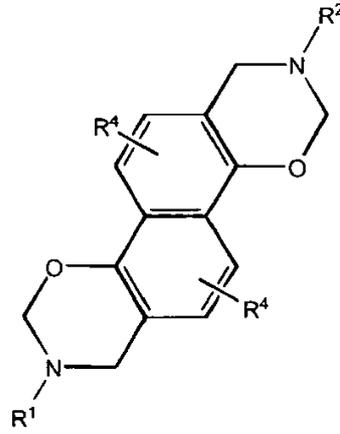
Alternativamente, la benzoxazina puede estar abarcada por la siguiente estructura VII:



VII

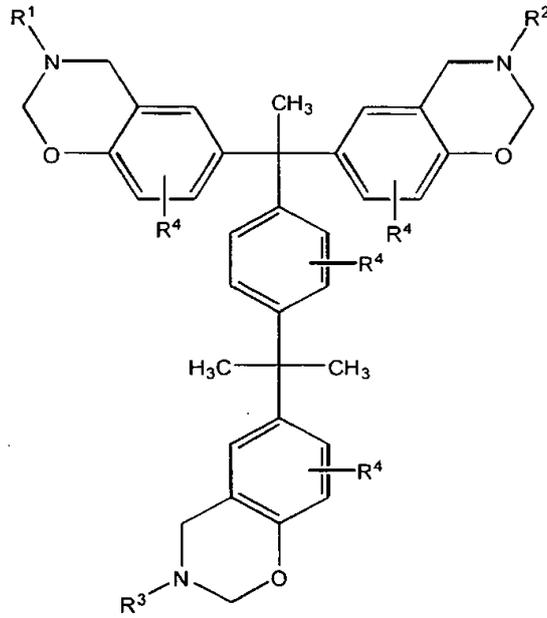
donde p es 2, Y se selecciona entre bifenilo (cuando p es 2), difenil metano (cuando p es 2), difenil isopropano (cuando p es 2), difenil sulfuro (cuando p es 2), difenil sulfóxido (cuando p es 2), difenil sulfona (cuando p es 2) y difenil cetona (cuando p es 2) y R⁴ se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo o R⁴ es un residuo divalente que crea un residuo naftoxazina fuera de la estructura de benzoxazina.

Aunque no abarcadas por las estructuras I o VII, benzoxazinas adicionales tienen las siguientes estructuras:

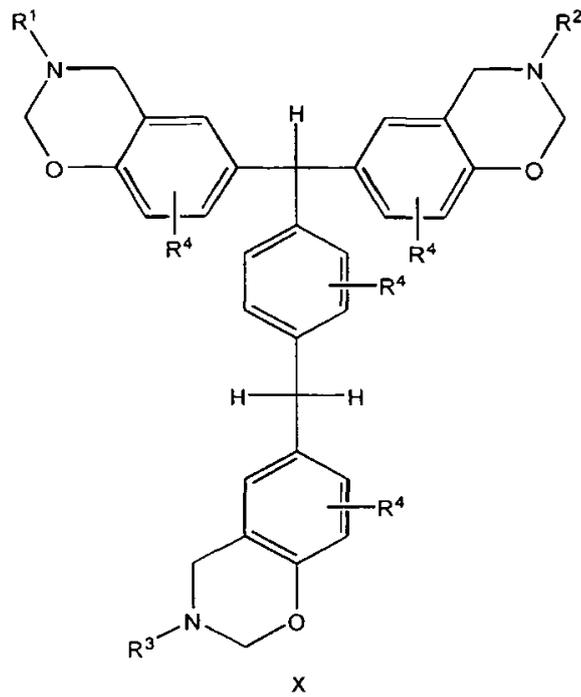


VIII

5



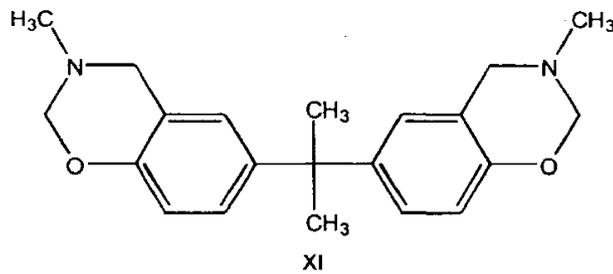
IX



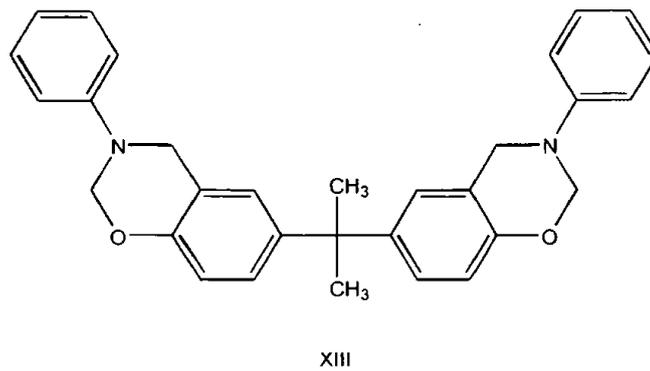
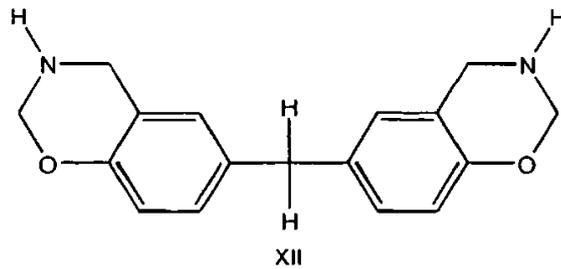
donde R^1 , R^2 y R^4 son como se se han definido anteriormente y R^3 se define como R^1 , R^2 o R^4 .

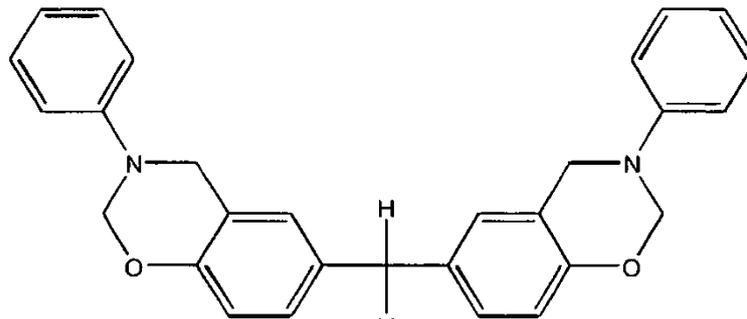
5

Los ejemplos específicos de las benzoxazinas descritas genéricamente más arriba incluyen:

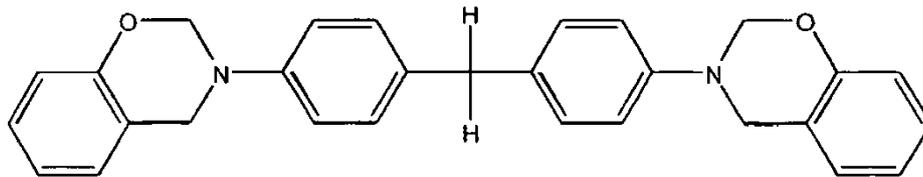


10

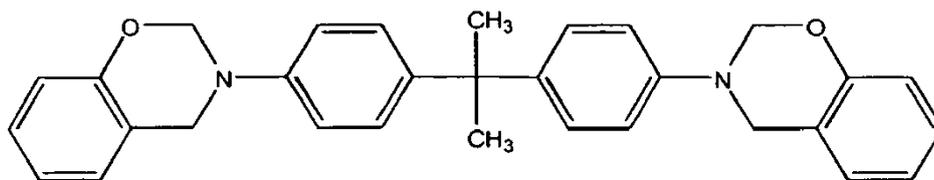




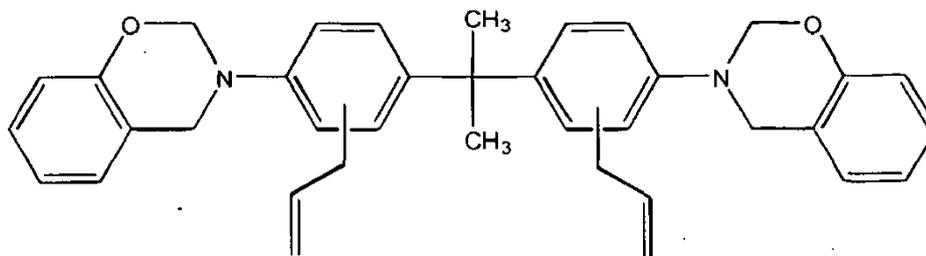
XIV



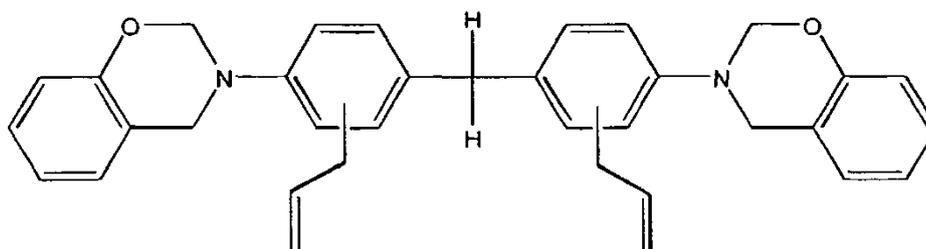
XV



XVI



XVII



XVIII

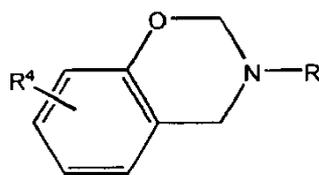
5

10

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

15

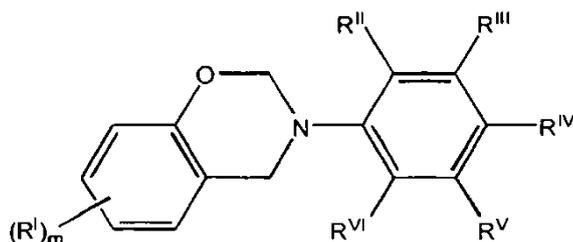
Ejemplos de benzoxazinas monofuncionales pueden estar abarcadas por la siguiente estructura XIX:



XIX

donde R es alquilo, tal como metilo, etilo, propilo y butilo, o arilo con o sin sustitución en uno, algunos o todos los sitios sustituibles disponibles y R^4 se selecciona entre hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno o R^4 es un residuo divalente que crea un residuo naftoxazina fuera de la estructura de benzoxazina.

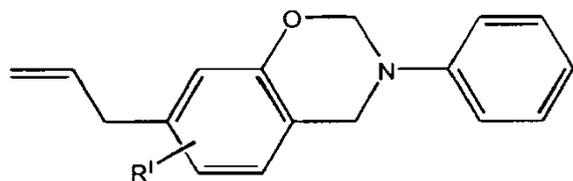
Por ejemplo, benzoxazinas monofuncionales pueden estar abarcadas por la estructura general XX:



XX

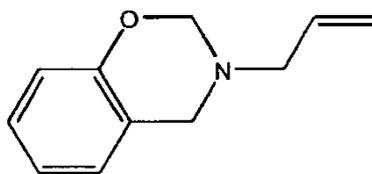
donde en este caso R^1 se selecciona de alquilo, alqueno, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más O, N, S, C=O, COO y NHC=O y arilo; m es de 0 a 4; y R^II , R^III , R^IV , R^V y R^VI se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, alqueno, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más O, N, S, C=O, COOH y NHC=O y arilo.

Los ejemplos específicos de una benzoxazina monofuncional de este tipo son:



XXI

donde R^1 es como se se ha definido anteriormente; o



XXII

Las benzoxazinas se encuentran actualmente disponibles comercialmente de varias fuentes, incluyendo Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc. y Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japón.

Si se desea, sin embargo, en lugar de utilizar fuentes comercialmente disponibles, la benzoxazina puede típicamente ser preparada haciendo reaccionar un compuesto fenólico, tal como un bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o tiodifenol, con un aldehído y una alquil o aril amina. La patente US-5.543.516, que se incorpora expresamente en la presente memoria por referencia, describe un método de formación de benzoxazinas, en el que el tiempo de reacción puede variar desde unos pocos minutos hasta unas pocas horas, dependiendo de la concentración de reactante, la reactividad y la temperatura. Véase, por ejemplo en general las patentes US-4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) y 5.443.911 (Schreiber).

Cualquiera de las benzoxazinas antes-mencionados pueden contener estructuras benzoxazina parcialmente de anillo abierto. Sin embargo, para el propósito de esta invención aquellas estructuras todavía se consideran restos de benzoxazina, en particular, restos de benzoxazina de anillo abierto.

El componente de benzoxazina es preferentemente el único ingrediente curable en las composiciones curables de la presente invención. Sin embargo, si se desea, se pueden incluir otros ingredientes o resinas curables.

Composiciones curables

Las composiciones curables de la presente invención se pueden preparar con cualquiera de los endurecedores anteriormente descritos y un componente benzoxazina como componente de resina de matriz.

Aunque los endurecedores de macromonomero de benzoxazina descritos anteriormente pueden ser utilizados ya sea en resinas de benzoxazina N-ariladas o en benzoxazinas N-alifáticas o mezclas de ambas, los otros endurecedores basados en polímeros que incluyen un residuo diisocianato obtenido a partir de un diisocianato con dos grupos isocianato de diferente reactividad, son más adecuados en composiciones de resina de benzoxazina basadas en benzoxazinas N-ariladas. Sin embargo, su uso no se limita a los sistemas que contienen benzoxazina N-arilada.

En general, el contenido de endurecedor basado en el peso total de la composición curable de la presente invención está en el intervalo de aproximadamente 1 a 50 % en peso, más preferentemente, de 3 a 40 % en peso, aún más preferible de 5 a 30 % en peso. Sin embargo, los mejores resultados se obtienen a menudo en el intervalo de 10 a 25 % en peso de contenido endurecedor basado en el peso total de la composición curable de la presente invención.

El componente principal del resto de la composición curable es la resina de matriz, la cual puede ser incluso el único componente adicional.

Para fines de evaluación, es decir, la determinación del tamaño del dominio discreto de los endurecedores en la composición curada, no se debe añadir ninguna otra sustancia en partículas tales como cargas, en rellenos o pigmentos de nanopartículas en partículas y similares.

Sin embargo, se pueden añadir otros ingredientes curables distintos de los anteriores. Ejemplos son resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de maleinimida, oxazolinas, isocianatos y similares.

Otros aditivos que pueden incluir las composiciones de la invención son plastificantes, extensores, microesferas, partículas de nanosílice, cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo, alquitrán de hulla, bitumen, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras de amianto, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos minerales, mica, polvo de cuarzo, óxido de aluminio hidratado, bentonita, wollastonita, caolín, sílice, aerogel o polvo de metales hidratados, por ejemplo polvo de aluminio o polvo de hierro y también pigmentos y colorantes, tales como negro de carbono, colores de óxidos y dióxido de titanio, agentes retardantes de la llama, agentes tixotrópicos, agentes de control de la reología, tales como siliconas, ceras y estearatos, los cuales, en parte, también se pueden usar como agentes de liberación del molde, promotores de la adhesión, antioxidantes y fotoestabilizadores, pudiéndose controlar de muchos de ellos el tamaño y la distribución de las partículas para variar las propiedades físicas y el rendimiento de las composiciones de la invención.

El curado de las formulaciones curables de la presente invención para dar los productos curados de la presente invención puede ser auto-iniciado en condiciones de temperatura elevada y también mediante la inclusión de iniciadores catiónicos, tales como ácidos de Lewis y otros iniciadores catiónicos conocidos, tales como haluros metálicos; derivados organometálicos; compuestos de metaloporfirina, tales como cloruro de ftalocianina de aluminio; tosilato de metilo, triflato de metilo y ácido triflico; y oxihaluros. Del mismo modo, se pueden utilizar materiales básicos, tales como imidazoles, para iniciar la polimerización. Una temperatura de curado típica sin catalizador estará en el intervalo de 150 a 250 °C, más preferentemente en el intervalo de 160 a 220 °C. En las formulaciones que contiene catalizador las temperaturas de curado pueden reducirse dependiendo del catalizador elegido.

A continuación, la invención se describirá en más detalle con referencia a los ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de los aditivos endurecedores de PU

1.1 Síntesis del pre-polímero n.º 1 (PU I) usando PTHF 1400

Se mezclan 101,7 g de politetrahidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano y se funden a 70 °C y se elimina el agua. A esta mezcla, se añaden 27,1 g de 2,4-tolueno diisocianato mientras se agitaba. La mezcla se agita a continuación durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se añaden 33,2 g de bisfenol A y aproximadamente 30 mg de DBTL a 75 °C y la mezcla se agita durante 2 horas a 85 °C-90 °C. El progreso de la reacción se controla mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contiene ningún grupo NCO libre restante.

1.2 Síntesis del pre-polímero n.º 2 (PU II) usando PTHF 1400/2000 (1:1)

Se mezclan 101,7 g de politetrahydrofurano ($M_n = 1400$ g/mol), 144,0 g de politetrahydrofurano ($M_n = 2000$ g/mol) y 2,0 g de trimetilolpropano y se funden a 70 °C y se elimina el agua. A esta mezcla, se añaden 54,2 g de 2,4-tolueno diisocianato mientras se agitaba. La mezcla se agita a continuación durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se añaden 66,4 g de bisfenol A y aproximadamente 30 mg de DBTL a 75 °C y la mezcla se agita durante 2 horas a 85 °C-90 °C. El progreso de la reacción se controla mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contiene ningún grupo NCO libre restante.

1.3 Síntesis del pre-polímero n.º 3 (PU III) usando PTHF 1000/2000 (2:3)

Se mezclan 29,0 g de politetrahydrofurano ($M_n = 1000$ g/mol), 87,2 g de politetrahydrofurano ($M_n = 2000$ g/mol) y 1,0 g de trimetilolpropano y se funden a 70 °C y se elimina el agua. A esta mezcla, se añaden 27,1 g de 2,4-tolueno diisocianato mientras se agitaba. La mezcla se agita a continuación durante 40 minutos a 75 °C. En un segundo paso, para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se añaden 33,2 g de bisfenol A y aproximadamente 30 mg de DBTL a 75 °C y la mezcla se agita durante 2 horas a 85 °C-90 °C. El progreso de la reacción se controla mediante la determinación del contenido de NCO de la mezcla. El producto final no contiene ningún grupo NCO libre restante.

1.4 Síntesis de TBox n.º 1 (TBox I)

Versalink P-1000 (100 %), da como resultado un contenido de aproximadamente 84 % a 86 % de fragmentos blandos

En un matraz de fondo redondo de 2 l de tres bocas equipado con agitador, condensador, termómetro eléctrico, embudo de goteo y entrada de gas nitrógeno se enfrió con hielo una mezcla grumosa de 20,81 g (0,693 mol; 0,693 eq) de paraformaldehído y 8,03 g (0,099 mol; 0,099 eq) de solución de formaldehído (37 % en agua) en 100 ml de tolueno. Bajo una atmósfera de gas nitrógeno, se añadió gota a gota 232,56 g (0,180 mol; 0,360 eq) de solución de Versalink P-1000 en 200 ml de tolueno en 20 minutos a 3,4-7,3 °C, dando como resultado una solución turbia. Se añadió una solución de 41,09 g (0,180 mol; 0,360 eq) de bisfenol A en 100 ml de acetato de etilo en 5 minutos a 7,0-8,4 °C. La mezcla de reacción turbia se calentó y se mantuvo posteriormente en condiciones de reflujo durante 6 horas mientras se agitaba. Después de que el calentamiento inicial se había completado, se añadieron 3 x 100 ml de tolueno a la mezcla.

Mientras que la reacción progresaba, el agua acumulada se eliminó por destilación usando un separador de agua. El volumen de agua obtenido fue 7,1 ml después de 1 hora, 13 ml después de 3 horas y 13 ml después de 6 horas, lo que corresponde a 75 % del volumen teóricamente formado de 17,2 ml de agua.

La solución clara resultante de la reacción anterior se lavó tres veces con una solución de NaHCO_3 (1 N) y tres veces con etanol al 10 % en agua. Todas las separaciones de fase produjeron muy lentamente. A continuación, la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró usando un evaporador rotatorio. Los disolventes restantes fueron retirados en un armario de secado al vacío.

Se obtuvieron 282 g de producto, lo que corresponde a 100 % del rendimiento teórico (282,3 g).

1.5 Síntesis de TBox n.º 2 (TBox II)

Versalink P-1000 y Jeffamin D2000 (87,5: 12,5), tiene como resultado un contenido de aproximadamente 81 % a 85 % de fragmentos blandos

En un matraz de fondo redondo de 2 l de tres bocas equipado con agitador, condensador, termómetro eléctrico, embudo de goteo y entrada de gas nitrógeno se enfrió con hielo una mezcla grumosa de 17,95 g (0,5679 mol; 0,5679 eq) de paraformaldehído y 6,58 g (0,0811 mol; 0,0811 eq) de solución de formaldehído (37 % en agua) en 120 ml de tolueno. Bajo una atmósfera de gas nitrógeno, se añadió gota a gota 175,00 g (0,1354 mol; 0,2708 eq) de solución de Versalink P-1000 en 270 ml de tolueno en 20 minutos a 3,4-76,6 °C, dando como resultado una solución turbia, lechosa. Se añadió una solución de 25,00 g (0,0121 mol; 0,242 eq) de Jeffamin D2000 en 70 ml de tolueno en 7 minutos a 5,3-6,0 °C. Se añadió una solución de 33,67 g (0,1475 mol; 0,2950 eq) de bisfenol A en 100 ml de acetato de etilo en 5 minutos a 5,5 – 8,2 °C. La mezcla de reacción turbia, lechosa se calentó y se mantuvo en condiciones de reflujo. Después de 1 hora, la mezcla se volvió viscosa y se añadieron 200 ml de tolueno. Mientras que la reacción progresaba, el agua acumulada se eliminó usando un separador de agua. El volumen de agua obtenido fue 8,5 ml después de 1 hora, 10 ml después de 2 horas, 10,2 ml después de 3 horas y 10,2 ml después de 6 horas, lo que corresponde a 72 % del volumen teóricamente formado de 14,1 ml de agua. La reacción se terminó después de 6 horas. Mientras se enfriaba, el producto se diluyó de nuevo con tolueno.

ES 2 556 708 T3

La solución resultante de la reacción anterior se lavó tres veces con una solución de NaHCO_3 (1N) y tres veces con etanol al 10 % en agua. Después, la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró usando un evaporador rotatorio. Los disolventes restantes fueron eliminados en un armario de secado al vacío a 50 °C.

5 Se obtuvieron 220 g de producto (amarillo, viscoso), lo que corresponde a un 91 % del rendimiento teórico (240,7 g).

1.6 Síntesis de TBox n.º 3 (TBox III)

10 Versalink P-1000 y Jeffamin D2000 (50:50), tiene como resultado un contenido de aproximadamente 83 % a 87 % de fragmentos blandos

15 En un matraz de fondo redondo de 2 l de tres bocas equipado con agitador, condensador, termómetro eléctrico, embudo de goteo y entrada de gas nitrógeno se enfrió con hielo una mezcla grumosa de 16,87 g (0,5336 mol; 0,5336 eq) de paraformaldehído (95 %) y 6,18 g (0,0762 mol; 0,0762 eq) de solución de formaldehído (37 % en agua) en 100 ml de tolueno. Bajo una atmósfera de gas nitrógeno, se añadió gota a gota una solución de 110,00 g (0,0535 mol; 0,1070 eq) de Jeffamin D2000 en 130 ml de tolueno en 15 minutos a 4,7-9,8 °C, dando como resultado una solución turbia, lechosa. Se añadió una solución de 110,00 g (0,0851 mol; 0,1702 eq) de Versalink P-1000 en 250 ml de tolueno en 15 minutos a 3,2-5,4 °C. Se añadió una solución de 31,64 g (0,1386 mol; 0,2772 eq) de bisfenol A en 120 ml de acetato de etilo en 5 minutos a 4,5 – 6,0 °C. La mezcla de reacción turbia, lechosa se calentó a continuación y se mantuvo en condiciones de reflujo, mientras la mezcla se aclaraba lentamente. Mientras que la reacción progresaba, el agua acumulada se eliminó usando un separador de agua. El volumen de agua obtenido fue 5,5 ml después de 2 horas y 6,5 ml después de 6 horas, lo que corresponde a 49 % del volumen teóricamente formado de 13,2 ml de agua. La reacción se terminó después de 6 horas.

25 La solución clara resultante de la reacción anterior se lavó tres veces con una solución caliente de $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ (que contiene 4 partes de NaHCO_3 1 N en agua y 1 parte de una solución saturada de NaCl en agua) y tres veces con una solución de etanol/ NaCl (que contiene 4 partes de etanol acuoso (10 % de etanol) y 1 parte de solución saturada de NaCl en agua). Las separaciones de fase se produjeron lentamente. Después, la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró usando un evaporador rotatorio. Los disolventes restantes fueron eliminados en un armario de secado al vacío a 50 °C.

30 Se obtuvieron 242,4 g de producto (amarillo, viscoso), lo que corresponde a 93,8 % del rendimiento teórico (258,3 g).

35 1.7 Síntesis de TBox n.º 4 (TBox IV)

Jeffamin D2000 (100 %), tiene como resultado un contenido de aproximadamente 85 % a 89 % de fragmentos blandos

40 En un matraz de fondo redondo de 2 l de tres bocas equipado con agitador, condensador, termómetro eléctrico, embudo de goteo y entrada de gas nitrógeno se enfrió con hielo una mezcla grumosa de 22,95 g (0,726 mol) de paraformaldehído (95 %) y 100 ml de tolueno. Bajo una atmósfera de gas nitrógeno, se añadió gota a gota y lentamente una solución de 339,24 g (0,165 mol; 1 eq) de Jeffamin D2000 en 300 ml de tolueno a un máximo de 10 °C. Se añadió de forma similar una solución de 37,66 g (0,165 mol) de bisfenol A en 120 ml de acetato de etilo. La mezcla de reacción turbia, lechosa se calentó a continuación y se mantuvo en condiciones de reflujo, mientras la mezcla se aclaraba lentamente. Mientras que la reacción progresaba, el agua acumulada se eliminó usando un separador de agua. La reacción se terminó después de 6 horas.

50 La solución clara resultante de la reacción anterior se lavó tres veces con una solución caliente de $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ (que contiene 4 partes de NaHCO_3 1 N en agua y 1 parte de una solución saturada de NaCl en agua) y tres veces con una solución de etanol/ NaCl (que contiene 4 partes de etanol acuoso (10 % de etanol) y 1 parte de solución saturada de NaCl en agua). Las separaciones de fase se produjeron lentamente. Después, la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró usando un evaporador rotatorio. Los disolventes restantes fueron eliminados en un armario de secado al vacío a 50 °C.

55 Se obtuvieron 381,44 g de producto (amarillo, viscoso), lo que corresponde a 96,15 % del rendimiento teórico (384,84 g).

60 1.8 Síntesis de TBox n.º 5 (TBox V)

Jeffamin D2000 y un prepolímero de PU funcionalizado con bisfenol A (70:30), tiene como resultado un contenido de aproximadamente 92 % a 96 % de fragmentos blandos

65 La síntesis se realizó en dos pasos.

Etapa 1: Síntesis de prepolímero de PU funcionalizado con bisfenol A

En la primera etapa, se sintetizó un prepolímero de PU a partir de polibutadieno (Krasol LBH 2000) y TDI (tolueno diisocianato). Los grupos terminales fueron funcionalizados con bisfenol A para el uso posterior del prepolímero de PU funcionalizado con bisfenol A como un fragmento blando de TBox n.º 5.

5 Se desecaron 210 g (0,1 moles) de polibutadieno diol (Krasol LBH 2000, M = 2100 g/mol) durante 30 minutos a 90 °C utilizando una bomba de aceite de vacío. Bajo una atmósfera de gas nitrógeno, se añadió 34,8 g (0,2 mol) de tolueno diisocianato (TDI) a 73 °C. La mezcla se agitó durante 30 minutos a 75 °C bajo una atmósfera de gas nitrógeno. Para completar la reacción de los grupos isocianato en exceso, se añadieron 45,8 g (0,2 mol) de bisfenol A y aproximadamente 30 mg de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) a 75 °C y la mezcla se agitó durante 1,5 horas a 90 °C. A continuación, se añadieron 50 g de acetato de etilo y la mezcla se agitó de nuevo durante 1,5 horas a 90 °C. El progreso de la reacción se controló determinando el contenido de NCO. El producto final no contiene ningún grupo OH libre.

15 Con el fin de preparar la Etapa 2, se determinó el índice de hidroxilo del producto (número de OH = 39) para obtener el peso molecular (2.776 g/mol). El producto se diluyó con tolueno para dar una solución del 55 % (p/p).

Etapa 2: Síntesis de TBox n.º 5

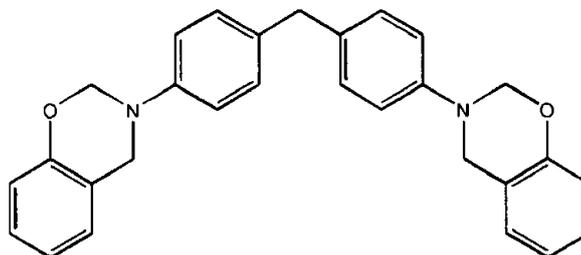
20 En un matraz de fondo redondo de 2 l de tres bocas equipado con agitador, condensador, termómetro eléctrico, embudo de goteo y entrada de gas nitrógeno se enfrió con hielo 16,58 g (0,5245 mol; 0,5245 eq) de paraformaldehído (95 %) en 100 ml de tolueno. Bajo una atmósfera de gas nitrógeno, se añadió gota a gota una solución de 245,00 g (0,1192 mol; 0,2384 eq) de Jeffamin D2000 en 150 ml de tolueno en 7 minutos a 2,8-7,1 °C, dando como resultado una solución turbia. Se añadió gota a gota una solución de 190,90 g (0,0378 mol; 0,0756 eq) de prepolímero de PU funcionalizado con bisfenol-A (55 % p/p en tolueno) en 50 ml de tolueno en 10 minutos a 3,6 – 6,3 °C. Se añadió una solución de 18,58 g (0,0814 mol; 0,1628 eq) de bisfenol A in 100 ml de acetato de etilo en 3 minutos a 5,8 – 7,9°C. La mezcla de reacción turbia, lechosa se calentó a continuación y se mantuvo en condiciones de reflujo, mientras la mezcla se aclaraba lentamente. Mientras que la reacción progresaba, el agua acumulada se eliminó usando un separador de agua. La reacción se terminó después de 6 horas

30 La solución clara resultante de la reacción anterior se lavó tres veces con una solución caliente de NaHCO₃/NaCl (que contiene 4 partes de NaHCO₃ 1 N en agua y 1 parte de una solución saturada de NaCl en agua) y tres veces con una solución de etanol/NaCl (que contiene 4 partes de etanol acuoso (10 % de etanol) y 1 parte de solución saturada de NaCl en agua). Las separaciones de fase se produjeron lentamente. Después, la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró usando un evaporador rotatorio. Los disolventes restantes fueron eliminados en un armario de secado al vacío a 50 °C.

35 Se obtuvieron 358,6 g de producto (amarillo, viscoso), lo que corresponde a 95,8 % del rendimiento teórico (374,3 g).

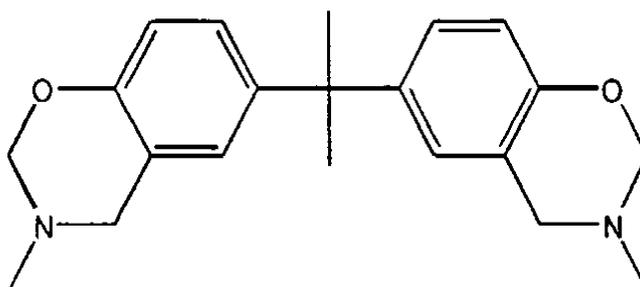
40 Ejemplo 2: Producción de una mezcla de una resina de benzoxazina y un endurecedor

Como ejemplos de resinas de benzoxazina, se utilizaron los siguientes compuestos:

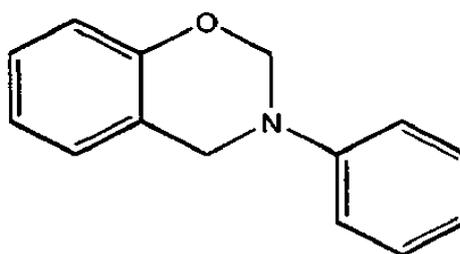


MDA-fenil benzoxazina (MDA-PB)

45

**benzoxazina alifática (A-B)**

y una mezcla de 60 % en peso de MDA-PB y 40 % en peso de N-fenil benzoxazina (B-Mix 6/4).

**N-fenil benzoxazina**

5

Preparación de la muestra, curado y caracterización

En un matraz de fondo redondo de 500 ml de tres bocas, 160 g de una resina de benzoxazina y 40 g de un endurecedor se agitaron en condiciones de vacío (<1 mbar) a 105 - 110 °C durante aproximadamente 15 minutos, hasta que el endurecedor se disolvió homogéneamente en la resina de benzoxazina. El producto resultante se almacenó en un recipiente cerrado a temperatura ambiente. Las diferentes composiciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de las mezclas de una resina de benzoxazina y un endurecedor, en % (p/p)

Composición (% p/p)	MDA- PB	A-B	B-Mix 6/4	PU I	PU II	PU III	TBox I	TBox II	TBox III	TBox IV	TBox V
Muestra 1	100										
Muestra 2	80			20							
Muestra 3	80				20						
Muestra 4	80					20					
Muestra 5	80						20				
Muestra 6	80							20			
Muestra 7	80								20		
Muestra 8		100									
Muestra 9		80					20				
Muestra 10		80								20	
Muestra 11		80									20
Muestra 12			100								
Muestra 13			80		20						

Los productos se curaron en moldes cerrados, en un horno de secado con circulación de aire a 180 °C durante 3 horas. A continuación, las muestras se sacaron de la estufa de secado, se liberaron de los moldes y se enfriaron a temperatura ambiente.

Las muestras curadas se caracterizaron utilizando los siguientes métodos analíticos: las temperaturas de transición vítrea se obtuvieron mediante 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 desde 25 °C con una velocidad 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 del módulo de pérdida frente a los diagramas de temperatura. La resistencia a la flexión y el módulo de flexión se determinaron de acuerdo con ASTM D790 usando muestras de un tamaño de 90 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, lapso = 50,8 mm, velocidad = 1,27 mm/min. Los valores de K1c y G1c se determinaron de acuerdo con ASTM

D5045-96 utilizando las llamadas muestras de ensayo de "flexión con entalladura simple (SENB, por sus siglas en inglés)" de tamaño 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

5 Las muestras fueron cortadas con un ultramicrotomo (de Reichert-Jung, Viena, Austria, Ultracut E) en cortes ultrafinos de un espesor de 50 a 100 nm, los cuales se colocaron en rejillas de cobre (obtenibles de Agar Scientific, Stansted, GB, malla cuadrada 400) y se contrastó con tetróxido de rutenio o tetróxido de osmio. Cada 30 segundos durante un período de 10 minutos, se eliminó un corte ultrafino del proceso de contraste y cada sección ultrafina se
10 colocó en un microscopio electrónico de transmisión (de Philips, Eindhoven, NL, CM12) y se tomaron fotografías digitales con un sistema de cámara (de Soft Imaging Systems GmbH, Biocam 0124/Analysis Pro 3,0). Cada píxel de la fotografía de TEM fue digitalizada con un sistema de cámara, esto es, el valor del brillo se convierte en un número. Se elige el tiempo de exposición de manera que cada píxel se transmite sin pérdida de información (intervalo total de tonos de gris y brillo máximo). Las fotografías de TEM de los cortes ultrafinos basados en
15 benzoxazina muestran segundos dominios (aparecen oscuros) en una matriz brillante. De todas las fotografías TEM de todos los cortes ultrafinos, se eligió la fotografía de TEM para el análisis cuantitativo que mostraba la máxima diferencia de brillo entre los segundos dominios y la matriz brillante. Los segundos dominios fueron analizados cuantitativamente con el programa de software "Analysis 5.0 Build 1080" de Soft Imaging System GmbH, Münster, Alemania. Los parámetros para el análisis con dicho programa de software
20 se eligen de tal manera que los segundos dominios son visibles en las fotografías de TEM.

Las propiedades del material de las muestras curadas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de los materiales de las muestras curadas

Muestra → Propiedad ↓	1 (ref.)	2	3	4	5	6	7	8 (ref.)	9	10	11	12	13
DMTA-Tg (E) [°C]	200	193	199	192	193	193	197	187	191	185	192	156	141
Resistencia a la flexión [MPa]	170	130	135	70	115	126	110	106	115	96	119	151	131
Módulo de flexión [MPa]	4650	4000	3500	3400	3300	3150	2750	4400	3150	2900	2800	4950	3500
K1c [MPa m ^{0.5}]	0,78	1,22	1,27	1,18	0,98	1,20	0,91	0,76	1,12	0,68	1,20	1,05	1,92
G1c [J/m ²]	115	230	404	359	252	396	264	114	350	138	453	197	924
Tipo de morfología TEM	1	2	2	2	2	2	3	1	2	2	2	1	2

Morfología TEM tipo 1: No hay dominios discretos

Morfología TEM tipo 2: matriz que comprende dominios discretos; al menos un 50 % de los dominios discretos en relación con la cantidad total de dominios discretos tiene una longitud máxima en cualquier dirección del espacio en el intervalo de 10 nm a 500 nm

Morfología TEM tipo 3: matriz que comprende dominios discretos; al menos un 50 % de los dominios discretos en relación con la cantidad total de dominios discretos tiene una longitud máxima en una dirección del espacio que es mayor de 500 nm.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:
- 5 (a) al menos una benzoxazina y
(b) al menos un aditivo endurecedor termoplástico que puede estar unido a la al menos una benzoxazina en el proceso de curado,
- 10 caracterizada por que el aditivo endurecedor está distribuido en la composición curada en forma de dominios discretos y por que al menos 50 % de los dominios discretos en relación con la cantidad total de dominios discretos tiene una longitud máxima en cualquier dirección del espacio en el intervalo de 10 nm a 500 nm como se determina por microscopía electrónica de transmisión (TEM; como se describe en la descripción) en el que dicho aditivo endurecedor es un macromonomero de benzoxazina curable o un aditivo endurecedor de PU.
- 15 2. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un aditivo endurecedor puede estar unido covalentemente a la al menos una benzoxazina en el proceso de curado.
- 20 3. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el al menos un aditivo endurecedor es soluble en la al menos una benzoxazina antes del curado.
- 25 4. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que al menos 60 %, preferentemente al menos 75 % y lo más preferentemente al menos 90 % de los dominios discretos en relación con la cantidad total de dominios discretos tienen una longitud máxima en cualquier dirección del espacio en el intervalo de 10 nm a 500 nm como se determina por TEM.
- 30 5. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que al menos 60 %, preferentemente al menos 75 % y lo más preferentemente al menos 90 % de los dominios discretos en relación con la cantidad total de dominios discretos tienen una longitud máxima en cualquier dirección del espacio en el intervalo de 20 nm a 300 nm como se determina por TEM.
- 35 6. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el contenido del endurecedor basado en el peso total de la composición antes del curado es de 1 a 50 % en peso.
7. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el contenido del endurecedor basado en el peso total de la composición antes del curado es de 5 a 30 % en peso.
- 40 8. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene además una resina curable distinta de (a) y (b).
9. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene además uno o más de los siguientes ingredientes: extensores, microesferas, partículas de nanosilice, cargas y agentes de refuerzo, polvos metálicos, pigmentos, colorantes, agentes retardantes de la llama, agentes tixotrópicos, agentes de control de la reología, promotores de la adhesión, antioxidantes y fotoestabilizadores.
- 45 10. Un producto curado obtenido curando térmicamente la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.