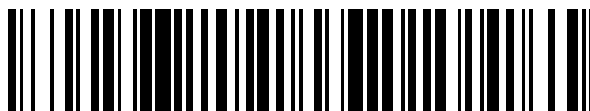


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 379**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08F 222/40 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014** **PCT/EP2014/054824**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014** **WO14154485**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014** **E 14709323 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017** **EP 2978794**

54 Título: **Mezclas curables a base de bismaleimida de xilileno**

30 Prioridad:

28.03.2013 EP 13161579

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

09.08.2017

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

EVSYUKOV, SERGEY;
POHLMANN, TIM y
STENZENBERGER, HORST

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 629 379 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

Mezclas curables a base de bismaleimida de xilileno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de resinas de poliimida termoendurecibles curables a base de bismaleimida de m-xilileno, poliimida, y comonómeros. La presente invención también se refiere a resinas reticuladas obtenibles curando tales composiciones. Los nuevos sistemas de resinas termoendurecibles encuentran usos como adhesivos estructurales, como resinas de matriz para prepreps y compuestos de moldeo, y como materiales compuestos estructurales y/o eléctricos. Las nuevas composiciones de resinas son en particular adecuadas para la fabricación de materiales compuestos avanzados mediante técnicas de procesamiento en húmedo tales como bobinado de filamento, moldeo por transferencia de resina (RTM), moldeo por infusión de resina (RIM), y preimpregnación.

Antecedentes de la invención

Las poliimidias, por ejemplo compuestos funcionales de bismaleimida, son monómeros útiles que han encontrado amplias aplicaciones en resinas compuestas, adhesivos, y compuestos de moldeo. Se sabe que tales poliimidias son capaces de polimerizarse para producir productos de polimerización y de poliadición que poseen una temperatura de transición vítrea elevada, un módulo elevado, y buenas propiedades de resistencia al calor.

Sin embargo, se conoce generalmente que los miembros de una importante clase de bismaleimidias, es decir, N,N'-bismaleimidias mononucleares aromáticas o polinucleares aromáticas, poseen malas propiedades de manipulación, puesto que tienen puntos de fusión elevados y una solubilidad solamente baja en disolventes normales. Debido a estas propiedades, la aplicación de mezclas curables que contienen tales N,N'-bismaleimidias está a menudo asociada con dificultades de procesamiento. Además, en el pasado se ha encontrado que los productos curados a base de mezclas curables que comprenden tales N,N'-bismaleimidias son frágiles, y muestran una absorción elevada de humedad, lo que da como resultado un mal comportamiento en caliente/húmedo. En consecuencia, muchas de las mezclas curables convencionales a base de tales N,N'-bismaleimidias están seriamente limitadas en sus aplicaciones.

El documento US 4.351.932, por ejemplo, describe mezclas que comprenden N,N'-bismaleimidias, o mezclas de N,N'-bismaleimidias y divinilbenceno como comonómero, para la aplicación como resinas prepreg.

Estas resinas tienen propiedades de procesamiento solamente malas debido a su corto tiempo de vida y a su corto tiempo de gel. Los prepreg obtenidos a partir de ellas tienen un tiempo que permanece en forma manipulable y con propiedades intactas fuera del almacenamiento específico corto y una mala pegajosidad y mala capacidad para conformarse a una superficie contorneada. Además, los productos curados son frágiles y muestran una gran captación de agua.

El documento EP 0469684 A1 describe mezclas que comprenden N,N'-bismaleimidias, o mezclas de N,N'-bismaleimidias y alquienilfenoxialcanos como comonómeros. Aunque estas mezclas curables poseen una viscosidad relativamente baja en el estado fundido, sufren inestabilidad de la cristalización, lo que las hace casi inutilizables para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras vía técnicas de fusión en caliente, tales como bobinado de filamento y moldeo por transferencia de resina. Además, su solubilidad en disolventes normales es mala, lo que limita su aplicabilidad para la impregnación en disolventes/disolución.

El documento US 2008/0075965 A1 describe formulaciones de adhesivos que comprenden solamente una maleimida y un dieno aromático, o un monoeno aromático. Las composiciones favorecidas de esta solicitud se basan en 1,3-diisopropenilbenceno y sus oligómeros, o en compuestos que portan grupos funcionales isopropenílicos combinados con bismaleimida de limoneno como la maleimida favorecida. Tales composiciones curan extremadamente rápido y por lo tanto son inadecuadas para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras vía bobinado de filamento, moldeo por transferencia de resina, y similar. Las mezclas sufren inestabilidad de la viscosidad debido al avance rápido de la resina.

El documento US 2012/0049106 A1 describe mezclas de bismaleimidias de bajo punto de fusión amorfas, que se sintetizan empleando una mezcla de anhídrido maleico y anhídrido succínico sustituido con alquienilo. Sin embargo, estas mezclas, cuando se curan en presencia de comonómeros, proporcionan productos curados que sufren una baja temperatura de transición vítrea y una estabilidad térmica a largo plazo reducida, debido a las cadenas laterales alifáticas largas del precursor de anhídrido succínico.

Por lo tanto, existe la necesidad de mezclas curables a base de poliimidias, que sean tenaces y resistentes al calor después del curado, que proporcionen propiedades mejoradas de procesamiento como masas fundidas en caliente y/o como disoluciones a materiales compuestos reforzados con fibras.

Puesto que muchas de las dificultades de procesamiento de las mezclas curables que contienen N,N'-bismaleimidias mononucleares aromáticas o polinucleares aromáticas, así como muchas de las limitaciones para su aplicación,

están asociadas con puntos de fusión elevados y una mala solubilidad en disolventes normales de las bismaleimidas empleadas, se han llevado a cabo intentos en la técnica anterior para encontrar bismaleimidas o sus mezclas que eviten estos inconvenientes. El documento EP 0469684A1, por ejemplo, describe que se pueden usar mezclas eutécticas de bismaleimidas a fin de reducir el punto de fusión. En particular, el documento EP 0469684A1 (ejemplos 5-11), describe que se puede emplear la mezcla eutéctica de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano y 2,4-bismaleimidotolueno en combinación con bis(alqueniilfenoxi)alcano como comonómero, solo o en combinación con otros comonómeros, para productos curados tenaces. Sin embargo, como se indica anteriormente, aunque estas mezclas curables poseen una viscosidad relativamente baja en el estado fundido, sufren inestabilidad de la cristalización, lo que las hace casi inutilizables para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras vía técnicas de fusión en caliente, tales como bobinado de filamento y moldeo por transferencia de resina. Además, su solubilidad en disolventes normales es mala, lo que limita su aplicabilidad para la preimpregnación en disolventes/disolución.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar mezclas curables que tengan bajos puntos de fusión, posean una baja viscosidad a la temperatura más baja posible, que sean, además, estables a la temperatura de procesamiento en términos de ningún avance o de solamente un avance ligero (baja viscosidad) durante el procesamiento, al menos durante un tiempo suficiente para fabricar una parte, y que además sean estables en términos de no cristalización de los componentes de la resina a lo largo del procedimiento de fabricación.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar mezclas curables y prepolímeros curables, que sean procesables en materiales compuestos reforzados con fibras con el uso de técnicas que requieran resinas estables, fundidas, de baja viscosidad, tales como bobinado de filamento (FW), preimpregnación de masa fundida en caliente, moldeo por transferencia de resina (RTM), y moldeo por infusión de resina (RIM).

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar prepolímeros de bajo punto de fusión y de baja viscosidad, que sean estables con respecto a la cristalización y al avance de la resina en el estado fundido.

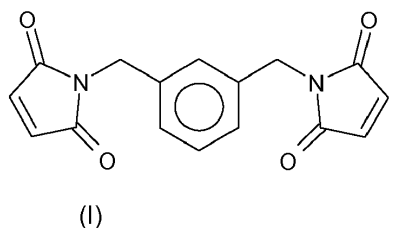
Es otro objeto de la presente invención proporcionar mezclas curables y prepolímeros curables, que sean solubles en disolventes de bajo punto de ebullición que comprenden 1,3-dioxolano, y que forman disoluciones estables con respecto a la cristalización y al avance de la resina.

De este modo, el problema que subyace a la presente invención reside en proporcionar mezclas curables que exhiban las características deseadas mencionadas anteriormente. Se ha encontrado que este problema se resuelve mediante las mezclas curables definidas más abajo.

Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a una mezcla curable que comprende:

RM% de bismaleimida de m-xilileno de fórmula (I)

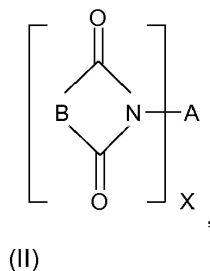


RP% de un componente de poliimida, y

RC% de un componente de comonómero,

en la que

el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida de fórmula (II)



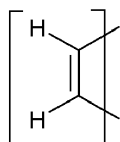
en la que

A es un grupo X-funcional con al menos dos átomos de carbono,

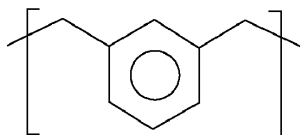
X es un número entero ≥ 2 , y

B es un grupo difuncional que comprende un doble enlace carbono-carbono;

5 con la condición de que cuando B sea



A no pueda ser



y X no pueda ser 2;

10 en la que el componente de comonomero consiste en al menos un comonomero seleccionado de: alquenilfenol, alquenilfenol éter, fenol alquenil éter, alquenilfenoxi benzofenona, poliamina, aminofenol, hidrazida de aminoácido, éster de cianato, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, estireno, y divinilbenceno;

y en la que

RM% se define como 1% en peso a 98% en peso;

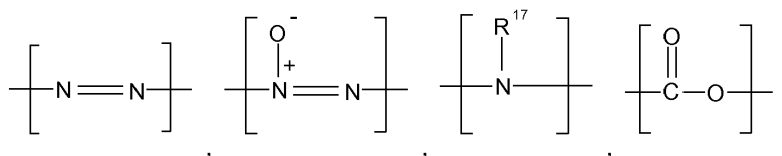
15 RP% se define como 1% en peso a 98% en peso;

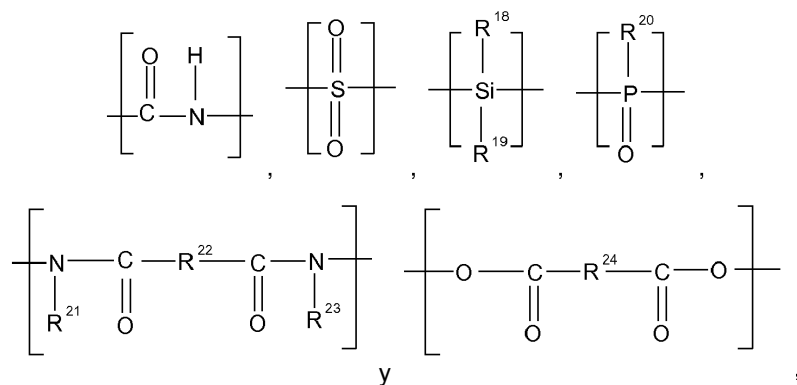
RC% se define como 1% en peso a 98% en peso;

y en la que la suma de RM%, RP% y RC% es menor o igual a 100% en peso.

En una realización, el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida de fórmula (II), en la que A se selecciona de los siguientes grupos difuncionales:

- 20 a) alquileo con 2 a 12 átomos de carbono;
 b) un grupo alifático mono- o dicarbocíclico;
 c) un grupo alifático multicíclico con puente;
 d) un grupo alifático heterocíclico;
 e) un grupo aromático mono- o dicarbocíclico;
 25 f) un grupo aromático multicíclico con puente;
 g) un grupo aromático heterocíclico;
 (h) uno de los siguientes grupos:

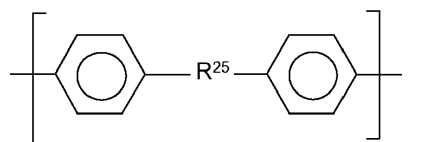




en los que R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ y R²³ son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

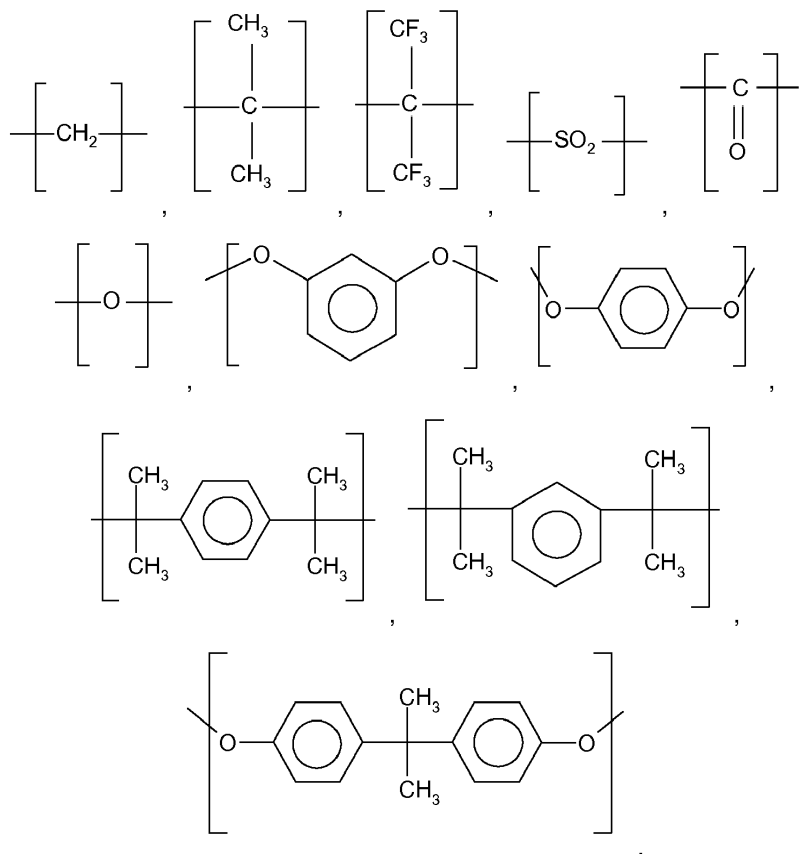
5 y en los que R²² y R²⁴ son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquileo con 1 a 6 átomos de carbono;

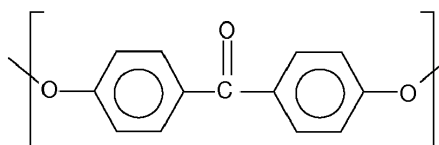
(i) un grupo definido por la fórmula (IX)



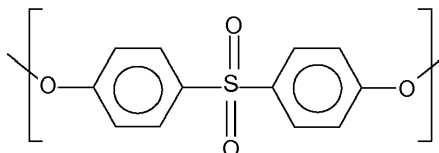
(IX)

en la que R^{25} se selecciona de los siguientes grupos:

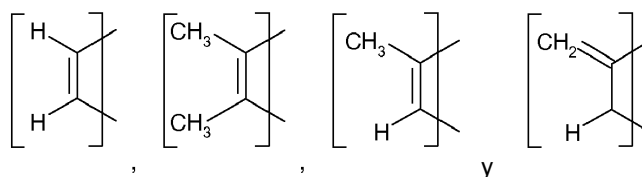




y



En una realización, B en la fórmula (II) se selecciona de los siguientes grupos:



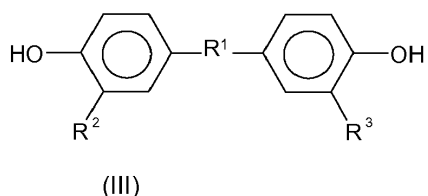
5

En una realización preferida, el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida seleccionada de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano, bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, bis(3,5-dimetil-4-maleimidofenil)metano, 4,4'-bismaleimidodifenil éter, 4,4'-bismaleimidodifenilsulfona, 3,3'-bismaleimidodifenilsulfona, bismaleimidodifenilindano, 2,4-bismaleimidotolueno, 2,6-bismaleimidotolueno, 1,3-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidobenceno, 1,4-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidoetano, 1,6-bismaleimidohexano, 1,6-bismaleimido-(2,2,4-trimetil)hexano, 1,6-bismaleimido-(2,4,4-trimetil)hexano, 1,4-bismaleimidociclohexano, 1,3-bis(maleimidometil)ciclohexano, 1,4-bis(maleimidometil)ciclohexano, y 4,4'-bismaleimidodiciclohexilmetano.

10

En una realización, el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de:

(a) un compuesto de fórmula (III)



15

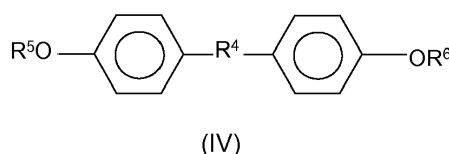
en la que

R^1 es un grupo difuncional, y

R^2 y R^3 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

20

(b) un compuesto de fórmula (IV)



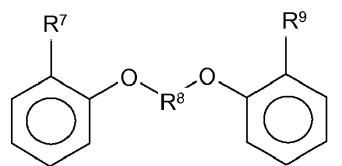
en la que

R^4 es un grupo difuncional, y

R^5 y R^6 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

25

(c) un compuesto de fórmula (V)



(V)

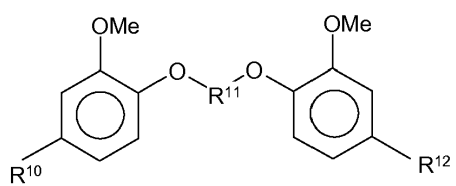
en la que

R^8 es un grupo difuncional, y

R^7 y R^9 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquénilo con 2 a 6 átomos de carbono;

5

(d) un compuesto de fórmula (VI)



(VI)

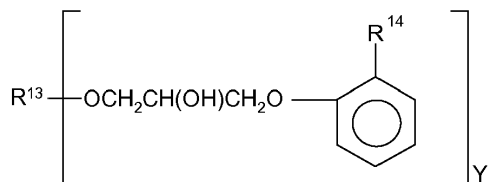
en la que

R^{11} es un grupo difuncional, y

R^{10} y R^{12} son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquénilo con 2 a 6 átomos de carbono;

10

(e) un compuesto de fórmula (VII)



(VII)

en la que

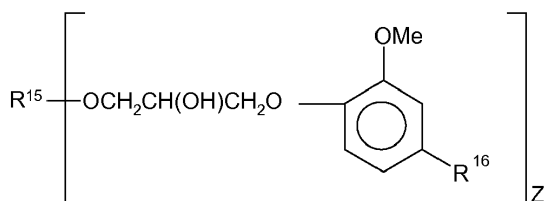
R^{13} es un grupo Y-funcional,

R^{14} es alquénilo con 2 a 6 átomos de carbono, e

Y es un número entero ≥ 1 ; y

15

(f) un compuesto de fórmula (VIII)



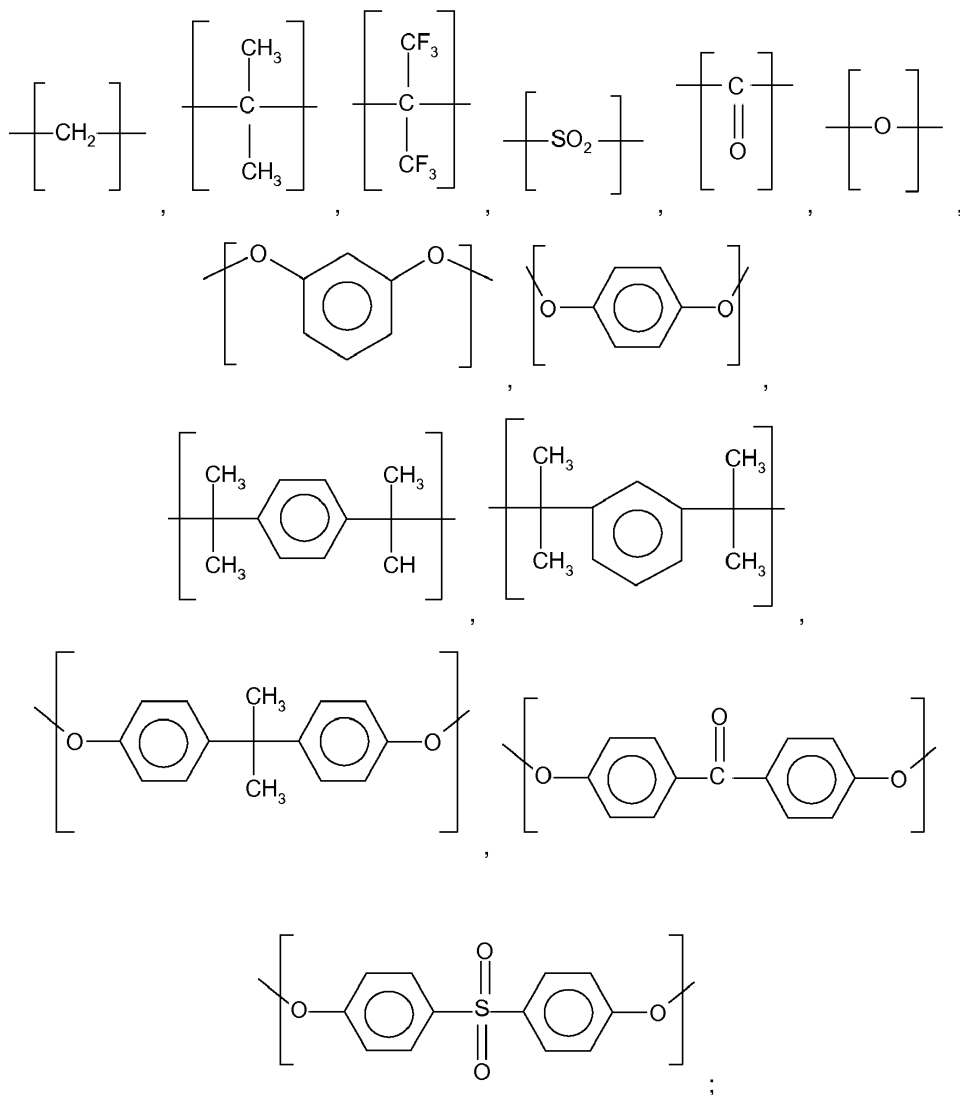
(VIII)

en la que

20

- R^{15} es un grupo Z-funcional,
 R^{16} es alqueno con 2 a 6 átomos de carbono, y
 Z es un número entero ≥ 1 .

En una realización, R^1 y R^4 se seleccionan de los siguientes grupos:

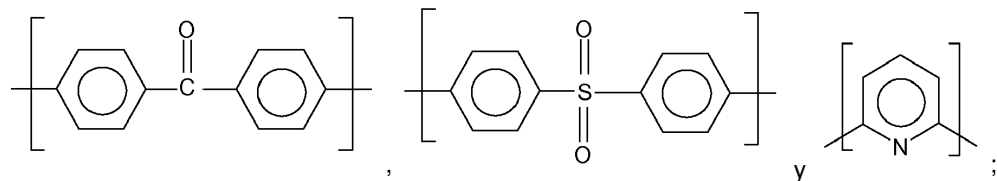


y

y

R^2 , R^3 , R^5 y R^6 son preferiblemente idénticos, y son 1-propenilo o 2-propenilo;

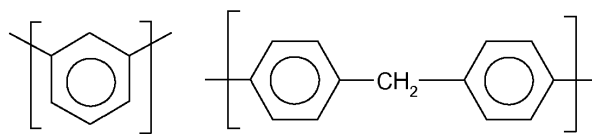
en las que R^8 y R^{11} se seleccionan preferiblemente de los siguientes grupos:



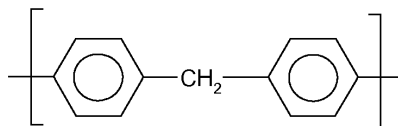
y

R^7 , R^9 , R^{10} y R^{12} son idénticos, y son 1-propenilo o 2-propenilo;

en las que R^{13} y R^{15} son grupos aromáticos difuncionales seleccionados de los siguientes grupos:



y



y en las que R¹⁴ y R¹⁶ son 1-propenilo o 2-propenilo.

- 5 En una realización preferida, el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de: 3,3'-dialilbisfenol A, éter dialílico de bisfenol A, bis-(o-propenilfenoxi)benzofenona, *m*-aminobenzhidrazida, éster de dicianato de bisfenol A, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, estireno, y divinilbenceno.

10 Particularmente preferido, el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de: 3,3'-dialilbisfenol A, éter dialílico de bisfenol A, bis-(o-propenilfenoxi)benzofenona, *m*-aminobenzhidrazida, y éster de dicianato de bisfenol A.

En una realización preferida, RM% se define como 5% en peso a 70% en peso; RP% se define como 1% en peso a 60% en peso; y RC% se define como 20% en peso a 80% en peso.

En una realización, la mezcla curable de la invención comprende además un acelerador de curado o un inhibidor del curado.

- 15 En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de una mezcla curable como se define anteriormente, que comprende la etapa de:

mezclar bismaleimida de *m*-xilileno de fórmula (I) como se define anteriormente, un componente de poliimida como se define anteriormente, y un componente de comonómero como se define anteriormente, a una temperatura que oscila desde 60°C hasta 180°C, para obtener una mezcla curable como una masa (resina) de bajo punto de fusión, de baja viscosidad.

En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de una mezcla curable como se define anteriormente, que comprende las etapas de:

25 disolver bismaleimida de *m*-xilileno (I) como se define anteriormente, un componente de poliimida como se define anteriormente, y un componente de comonómero como se define anteriormente, en un disolvente, y separar el disolvente para obtener una mezcla curable como una masa (resina) libre de disolvente, de bajo punto de fusión, de baja viscosidad.

En una realización, el disolvente es 1,3-dioxolano, o un disolvente que contiene 1,3-dioxolano.

En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de un prepolímero curable, que comprende la etapa de:

30 mantener una mezcla curable como se define anteriormente a una temperatura que oscila desde 25°C hasta 280°C, durante un tiempo suficiente para obtener un prepolímero, que es todavía conformable con la aplicación de calor y/o presión.

En un aspecto, la invención se refiere a un prepolímero curable obtenible según el método como se define anteriormente.

- 35 En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de un polímero reticulado, que comprende la etapa de:

calentar una mezcla curable como se define anteriormente, o un prepolímero curable como se define anteriormente, hasta una temperatura que oscila desde 70°C hasta 280°C, durante un tiempo suficiente para completar el curado.

40 En un aspecto, la invención se refiere a un polímero reticulado obtenible mediante el método como se define anteriormente.

En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de un material compuesto, que comprende las etapas de:

- 5 aplicar o mezclar una mezcla curable en forma de una resina estable de bajo punto de fusión y de baja viscosidad obtenible según el método como se define anteriormente, o un prepolímero como se define anteriormente, sobre o con un refuerzo fibroso o en partículas (carga); y
- curar subsiguientemente.

En un aspecto, la invención se refiere a un material compuesto obtenible según el método como se define anteriormente.

En una realización, el material compuesto es un material compuesto reforzado con fibra o lleno de partículas.

- 10 En un aspecto, la invención se refiere al uso de una mezcla curable como se define anteriormente para la preparación de un prepolímero o un polímero reticulado.

Definiciones

Como se usa aquí, incluyendo las reivindicaciones que se acompañan, los términos, que se usan colectivamente, tienen los siguientes significados.

- 15 Como se usa aquí, el término “curable” significa que un compuesto o compuestos originales o un material o materiales de mezcla se pueden transformar en un material sólido, que no fluye sustancialmente, por medio de una reacción química, reticulación, reticulación por radiación, o similar.

Como se usa aquí, el término “mezcla” significa una agregación física o mecánica, o una combinación de tres o más compuestos individuales, químicamente distintos, que no están químicamente unidos.

- 20 Como se usa aquí, la expresión “componente de poliimida” significa una poliimida o una mezcla de dos o más poliimidas, preferiblemente una poliimida o una mezcla de dos a cuatro poliimidas.

Como se usa aquí, el término “comonómero” significa un compuesto que puede sufrir polimerización o copolimerización, contribuyendo de ese modo unidades constitucionales a la estructura esencial de un polímero.

- 25 Como se usa aquí, la expresión “componente de comonómero” significa un comonómero o una mezcla de dos o más comonómeros, preferiblemente un comonómero o una mezcla de dos a cuatro comonómeros.

Como se usa aquí, el término “RM%” indica la cantidad, en % en peso, en la que bismaleimida de m-xilileno de fórmula (I) está presente en la mezcla curable.

Como se usa aquí, el término “RP%” indica la cantidad, en % en peso, en la que el componente de poliimida está presente en la mezcla curable.

- 30 Como se usa aquí, el término “RC%” indica la cantidad, en % en peso, en la que el componente de comonómero está presente en la mezcla curable.

Como se usa aquí, el término “alquenilfenol” significa compuestos orgánicos que comprenden al menos un grupo fenol sustituido con alqueno. El término “alquenilfenol” comprende alquenilfenoles, en los que dos grupos fenol están puenteados vía un grupo difuncional, por ejemplo alquenilbisfenoles. Los ejemplos incluyen 3,3'-dialil-bisfenol A.

- 35 Como se usa aquí, la expresión “alquenilfenil éter” significa compuestos orgánicos que comprenden al menos un grupo alqueniloxifenilo, es decir, un grupo éter en el que el átomo de oxígeno del éter está conectado, por un lado, a un resto de alqueno y, por otro lado, a un resto fenílico. La expresión “alquenilfenil éter” comprende éteres alquenilfenílicos en los que dos grupos fenílicos están puenteados mediante un grupo difuncional, por ejemplo alquenilbisfenol éter. Los ejemplos incluyen éter dialílico de bisfenol A.
- 40 Como se usa aquí, la expresión “alquenilfenol éter” significa compuestos orgánicos que comprenden al menos un grupo alquenilfenoxi, por ejemplo un grupo éter en el que el átomo de oxígeno del éter está conectado, por un lado, a un grupo alquenilfenilo, y, por otro lado, a un grupo alquilo o arilo. La expresión “alquenilfenol éter” comprende compuestos orgánicos en los que dos grupos alquenilfenoxi están puenteados mediante un grupo difuncional, por ejemplo mediante un grupo aromático tal como un grupo benzofenona. Los ejemplos incluyen bis-(o-propenilfenoxi)benzofenona.
- 45 Como se usa aquí, el término “poliamina” significa un compuesto orgánico que tiene dos o más grupos amino primario -NH₂. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona, diaminodifenilindano, *m*-fenilendiamina, *p*-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, *m*-xililendiamina, y diaminas alifáticas tales como etilendiamina, hexametildiamina,
- 50 diaminas alifáticas tales como etilendiamina, hexametildiamina,

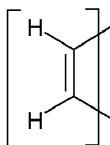
trimetilhexametilendiamina, y 1,12-diaminododecano.

Como se usa aquí, el término “aminofenol” significa fenoles sustituidos con amino. Los ejemplos incluyen *m*-aminofenol y *p*-aminofenol.

5 Como se usa aquí, la expresión “hidrazidas de aminoácidos” significa cualquier hidrazida de aminoácidos. Los ejemplos incluyen *m*-aminobenzhidrazida y *p*-aminobenzhidrazida.

10 Como se usa aquí, la expresión “éster de cianato” significa un derivado de bisfenol o polifenol, por ejemplo de novolaca, en el que el átomo de hidrógeno del grupo OH fenólico está sustituido por un grupo ciano, dando como resultado un grupo –OCN. Los ejemplos incluyen éster de dicianato de bisfenol A, comercialmente disponible como, por ejemplo, Primaset BADCy de Lonza, o AroCy B-10 de Huntsman, así como otros tipos de Primaset o AroCy, por ejemplo bis(3,5-dimetil-4-cianatofenil)metano (AroCy M-10), 1,1-bis(4-cianatofenil)etano (AroCy L-10), 2,2-bis(4-cianatofenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (AroCy F-10), 1,3-bis(1-(4-cianatofenil)-1-metiletiliden)benceno (AroCy XU-366), di(4-cianatofenil)tioéter (AroCy RDX-80371; AroCy T-10), bis(4-cianatofenil)diclorometilidenmetano (AroCy RD98-228), bis(4-cianatofenil)octahidro-4,7-metanoindeno (AroCy XU-71787.02L), así como bis(4-cianatofenil)metano, bis(3-metil-4-cianatofenil)metano, bis(3-etil-4-cianatofenil)metano, di(4-cianatofenil)éter, 4,4-dicianatobifenilo, 1,4-bis(1-(4-cianatofenil)-1-metiletiliden)benceno, y dicianato de resorcinol. Un ejemplo preferido es éster de dicianato de bisfenol A.

20 Cualquier enlace intersecado mediante un corchete indica un enlace que conecta el resto dentro del corchete a otros restos del mismo compuesto. Por ejemplo, en el grupo mostrado a continuación, los dos enlaces del grupo etenilo intersecados por el corchete en el lado derecho conectan este resto a otros restos del compuesto que contiene este grupo etenilo.



Como se usa aquí, el término “halógeno” significa un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente un átomo de flúor o cloro, más preferiblemente un átomo de flúor.

25 Como se usa aquí, “alquilo” significa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado. La expresión “alquilo con n a m átomos de carbono” significa un grupo alquilo con n a m átomos de carbono. Si no se indica de otro modo, “alquilo” significa un alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. En el contexto de la presente invención, los grupos alquilo preferidos son grupos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo de cadena lineal y ramificados incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc.-butilo, los pentilos isoméricos, los hexilos isoméricos, preferiblemente metilo y etilo, y lo más preferido metilo.

30 Como se usa aquí, “alquilenilo” significa un grupo alquilo difuncional. La expresión “alquilenilo con n a m átomos de carbono” significa un grupo alquilenilo con n a m átomos de carbono. Si no se indica de otro modo, “alquilenilo” significa un alquilenilo con 1 a 12 átomos de carbono. En el contexto de la presente invención, los grupos alquilenilo preferidos son grupos alquilenilo con 1 a 9 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, propileno, butileno, hexametileno y 2,2,4-trimetilhexametileno. Se prefiere particularmente 2,2,4-trimetilhexametileno.

40 Como se usa aquí, “alcoxi” significa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que está enlazado al compuesto vía un átomo de oxígeno (-O-). La expresión “alcoxi con n a m átomos de carbono” significa un alcoxi con n a m átomos de carbono. Si no se indica de otro modo, “alcoxi” significa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono. En el contexto de la presente invención, los grupos alcoxi preferidos son grupos alcoxi de cadena lineal o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono.

45 Como se usa aquí, “alquenilo” significa un grupo hidrocarbonado de cadena lineal o ramificado que comprende un doble enlace carbono-carbono. La expresión “alquenilo con n a m átomos de carbono” significa un alquenilo con n a m átomos de carbono. Si no se indica de otro modo, “alquenilo” significa un grupo hidrocarbonado de cadena lineal o ramificado que comprende un doble enlace carbono-carbono en cualquier posición deseada y 2 a 10 átomos de carbono. En el contexto de la presente invención, los grupos alquenilo preferidos comprenden un doble enlace carbono-carbono en cualquier posición deseada y 2 a 6, más preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquenilo incluyen, pero no se limitan a, etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, isopropenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo e isobutenilo. Los ejemplos preferidos son 1-propenilo y 2-propenilo.

Como se usa aquí, la expresión “grupo alifático monocarbocíclico” significa un grupo cicloalquileno.

50 Como se usa aquí, “cicloalquileno” significa un sistema anular saturado carbocíclico difuncional. La expresión “cicloalquileno con n a m átomos de carbono” significa un cicloalquileno con n a m átomos de carbono. Si no se

indica de otro modo, "cicloalquileno" significa un grupo cicloalquileno con 3 a 8 átomos de carbono. En el contexto de la presente invención, los grupos cicloalquileno preferidos son grupos cicloalquileno con 5 a 7, más preferiblemente 5 o 6 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, ciclopropileno, ciclobutileno, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno o ciclooctileno, preferiblemente ciclopentileno y ciclohexileno.

- 5 Como se usa aquí, "grupo alifático dicarbocíclico" significa un sistema anular saturado condensado, en puente o fusionado bicíclico difuncional. Si no se indica de otro modo, "grupo alifático dicarbocíclico" significa un sistema anular saturado condensado, en puente o fusionado bicíclico difuncional con 9 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, decalinilo, hidrindanilo y norbornilo.

- 10 Como se usa aquí, la expresión "grupo alifático multicíclico en puente" significa un grupo que comprende dos o más grupos alifáticos mono- o dicarbocíclicos que están unidos entre sí mediante un enlace carbono-carbono directo o mediante un grupo difuncional tal como -O-, -S- o alquileno con 1 a 3 átomos de carbono; preferiblemente, la expresión "grupo alifático multicíclico en puente" significa dos grupos alifáticos monocíclicos que están unidos entre sí mediante un enlace carbono-carbono directo o mediante un grupo difuncional tal como -O-, -S- o alquileno con 1 a 3 átomos de carbono; particularmente preferido, la expresión "grupo alifático multicíclico en puente" significa dos anillos ciclohexilénicos que están unidos entre sí mediante un enlace carbono-carbono directo o mediante un grupo difuncional tal como -O-, -S- o alquileno con 1 a 3 átomos de carbono.

- 15 Como se usa aquí, la expresión "grupo alifático heterocíclico" significa un sistema anular saturado difuncional que, además de átomos de carbono, comprende uno, dos o tres átomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y/o azufre. Los grupos alifáticos heterocíclicos preferidos son aquellos que contienen 4 a 5 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre.

20 Como se usa aquí, la expresión "grupo aromático mono- o dicarbocíclico" significa un sistema aromático mono- o dicíclico difuncional, preferiblemente con 6 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un sistema aromático monocíclico. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, tolueno, fenileno, naftileno, tetrahidronaftileno, indenileno, indanileno, pentalenileno, fluorenileno y similares, preferiblemente tolueno, fenileno o indanileno.

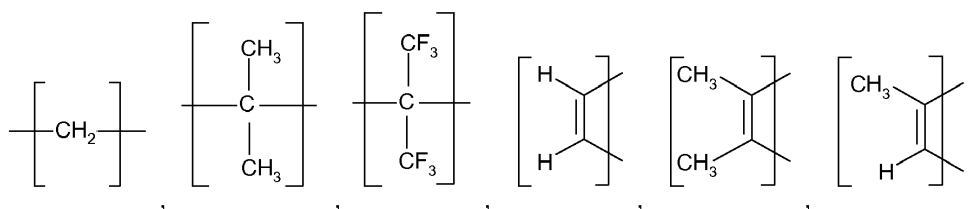
- 25 Como se usa aquí, la expresión "grupo aromático multicíclico en puente" significa un grupo que comprende dos o más grupos aromáticos mono- o dicarbocíclicos, preferiblemente con 6 a 12 átomos de carbono cada uno, que están unidos entre sí mediante un enlace carbono-carbono directo o mediante un grupo difuncional tal como -O-, -S- o alquileno con 1 a 3 átomos de carbono; preferiblemente, la expresión "grupo aromático multicíclico en puente" significa dos grupos aromáticos monocíclicos que están unidos entre sí mediante un enlace carbono-carbono directo o mediante un grupo difuncional tal como -O-, -S- o alquileno con 1 a 3 átomos de carbono; particularmente preferido, la expresión "grupo aromático multicíclico en puente" significa dos anillos fenilénicos que están unidos entre sí mediante un enlace carbono-carbono directo o mediante un grupo difuncional tal como -O-, -S- o alquileno con 1 a 3 átomos de carbono.

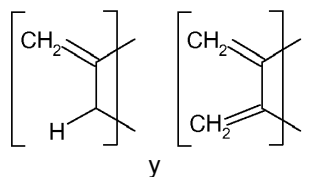
- 35 Como se usa aquí, la expresión "grupo aromático heterocíclico" significa un anillo de 5 o 6 miembros aromático monocíclico que comprende uno, dos o tres átomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y/o azufre, o un grupo aromático bicíclico que comprende dos anillos de 5 o 6 miembros en el que uno o ambos anillos pueden contener uno, dos o tres átomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, oxazolilo, oxidiazolilo, isoxazolilo, tiadiazolilo, tetrazolilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, tienilo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, pirazolo[1,5-a]piridilo, imidazo[1,2-a]piridilo, quinoxalinilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, indolilo, indazolilo.

40 Como se usa aquí, la adición de los términos "no sustituido" o "sustituido" significa que los grupos respectivos no están sustituido o portan de 1 a 4 sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi y halógeno. Los sustituyentes preferidos son metilo o etilo.

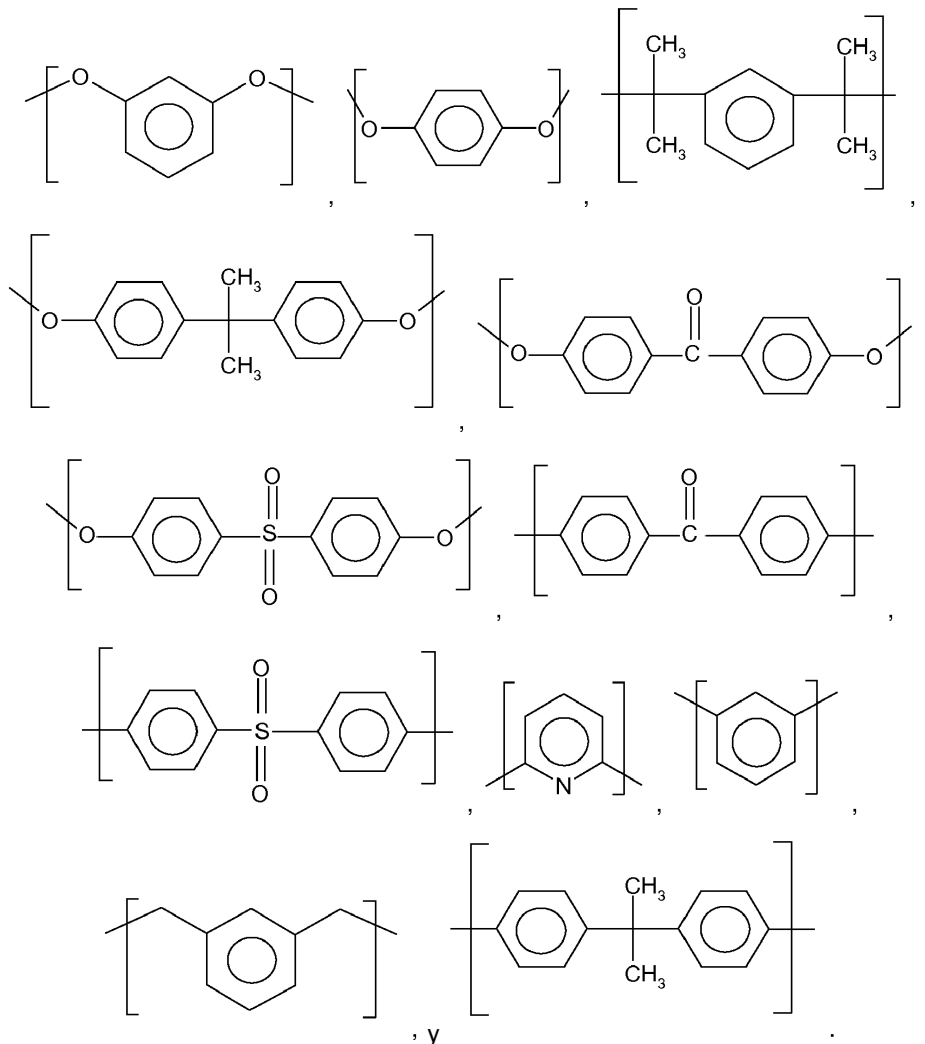
- 45 Como se usa aquí, las expresiones "grupo X-funcional", "grupo Y-funcional" y "grupo Z-funcional", respectivamente, significan un grupo que está enlazado al resto del compuesto vía un enlace o enlaces X, Y o Z, respectivamente. Preferiblemente, el "grupo X-funcional", "grupo Y-funcional" y "grupo Z-funcional" es un grupo difuncional, es decir, X, Y y Z son preferiblemente 2.

- 50 Como se usa aquí, la expresión "grupo difuncional" significa un grupo que está enlazado al resto de los compuestos vía dos enlaces. Los grupos difuncionales incluyen, pero no se limitan a, grupos alifáticos difuncionales y grupos aromáticos difuncionales. Los grupos alifáticos difuncionales incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos:

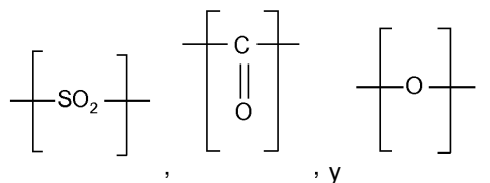




Los grupos aromáticos difuncionales incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos:



Otros grupos difuncionales incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos:

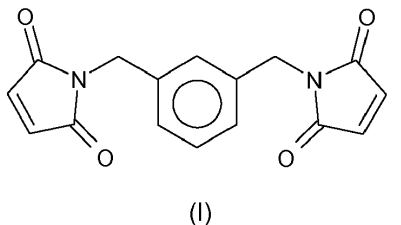


- 10 Como se usa aquí, la expresión “temperatura de transición vítrea” o “Tg” significa la temperatura de transición reversible de un sólido amorfo, por ejemplo polímero, entre el estado muy elástico y el estado vítreo (vidrioso), cuando el polímero se hace frágil al enfriarlo, o blando al calentarlo. Más específicamente, define una transición de fase de pseudo segundo orden, en la que una masa fundida superenfriada produce, al enfriarla, una estructura vítrea y propiedades similares a las de los materiales cristalinos, por ejemplo de un material sólido isotrópico.
- 15 Como se usa aquí, la expresión “módulo de flexión” significa una medida de la rigidez de un material. Dentro de los límites de la elasticidad, el módulo es la relación del esfuerzo lineal a la deformación lineal, que se puede determinar a partir de la pendiente de una curva de esfuerzo-deformación creada durante un ensayo de flexión.

Descripción detallada de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a una mezcla curable que comprende:

RM% de bismaleimida de m-xilileno de fórmula (I)

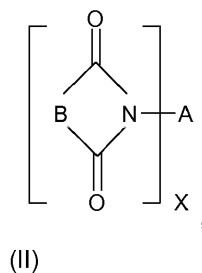


5 RP% de un componente de poliimida, y

RC% de un componente de comonómero,

en la que

el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida de fórmula (II)



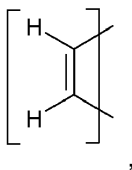
10 en la que

A es un grupo X-funcional con al menos dos átomos de carbono,

X es un número entero ≥ 2 , y

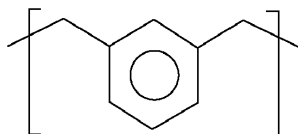
B es un grupo orgánico difuncional que comprende un doble enlace carbono-carbono;

con la condición de que cuando B sea



15

A no puede ser



y X no puede ser 2;

20 en la que el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de: alqueniifenol, alqueniifenil éter, alqueniifenol éter, poliamina, aminofenol, hidrazida de aminoácido, éster de cianato, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, estireno, y divinilbenceno;

y en la que

RM% se define como 1% en peso a 98% en peso;

RP% se define como 1% en peso a 98% en peso;

RC% se define como 1% en peso a 98% en peso;

y en la que la suma de RM%, RP% y RC% es menor o igual a 100% en peso.

Ahora se ha encontrado sorprendente e inesperadamente que las mezclas curables como se define anteriormente se pueden procesar en productos curados tenaces y resistentes a la temperatura vía disoluciones y masas fundidas en caliente. Además, se ha encontrado que las mezclas curables de la invención como se definen anteriormente son estables al almacenarlas, sin cristalización.

La bismaleimida de m-xilileno de fórmula (I), los componentes de poliimida, y los comonomeros están comercialmente disponibles, o se pueden obtener mediante procedimientos conocidos por la persona experta. Los métodos para la preparación de componentes de poliimida de fórmula (II) y las estructuras se describen en los documentos US 3.127.414, US 3.839.358, US 4.229.351, US 4.855.450, y US 5.747.615. Los alqueniilfenoles, alqueniil fenil éteres y los fenil alil éteres se describen en los documentos US 4.100.140, US 4.789.704, US 4.981.934, US 4.632.966, y US 4.853.449. Todos los componentes de poliimida y los comonomeros usados en los Ejemplos de la invención descritos aquí están comercialmente disponibles, por ejemplo de Evonik Industries, Lonza (éster de cianato), y TCI Europe N.V. (bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano).

En una realización, en la poliimida de fórmula (II), X es un número entero de 2 a 4. Particularmente preferido, X es 2.

En una realización, en la poliimida de fórmula (II), A se selecciona de los siguientes grupos difuncionales:

h) alquileo con 2 a 12 átomos de carbono;

i) un grupo alifático mono- o dicarbocíclico;

j) un grupo alifático multicíclico en puente;

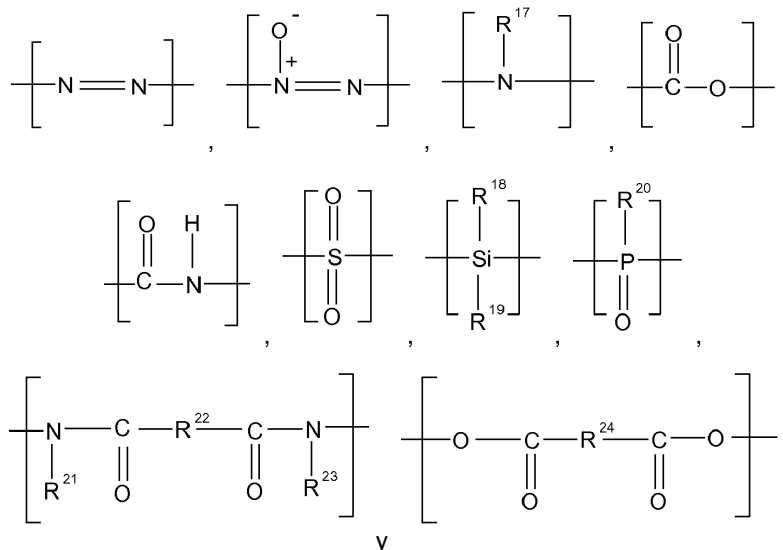
k) un grupo alifático heterocíclico;

l) un grupo aromático mono- o dicarbocíclico;

m) un grupo aromático multicíclico en puente;

n) un grupo aromático heterocíclico;

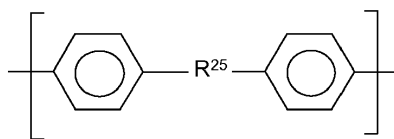
(h) uno de los siguientes grupos:



en los que R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} y R^{23} son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} y R^{23} son metilo;

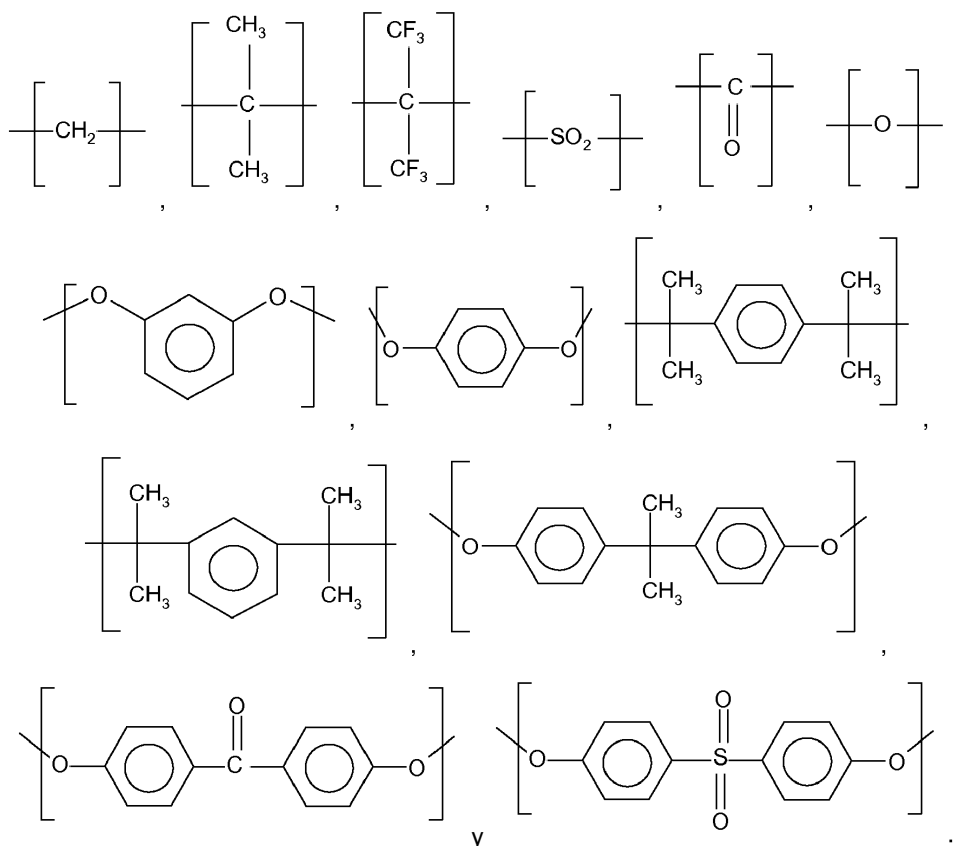
y en los que R^{22} y R^{24} son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquileo con 1 a 6 átomos de carbono; preferiblemente, R^{22} y R^{24} son metileno;

(i) un grupo definido por la fórmula (IX)



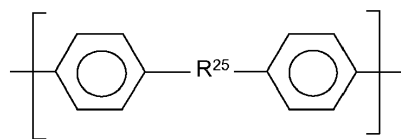
(IX)

en la que R²⁵ se selecciona de los siguientes grupos:



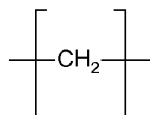
En una realización, en la poliimida de fórmula (II), A se selecciona de los siguientes grupos difuncionales:

- a) alquileo sustituido o no sustituido con 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 2,2,4-trimetilhexametileno;
- 10 b) cicloalquileo sustituido o no sustituido con 5 a 6 átomos de carbono, preferiblemente ciclopentileno o ciclohexileno;
- c) dos grupos alifáticos monocíclicos que están unidos entre sí mediante un enlace carbono-carbono directo o mediante un grupo difuncional tal como -O-, -S- o alquileo con 1 a 3 átomos de carbono;
- d) un grupo heterocíclico con 4 a 5 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre;
- 15 e) un sistema aromático monocíclico con 6 a 12 átomos de carbono;
- f) dos grupos aromáticos monocíclicos que están unidos entre sí mediante un enlace carbono-carbono directo o mediante un grupo difuncional tal como -O-, -S- o alquileo con 1 a 3 átomos de carbono;
- g) un anillo de 5 o 6 miembros aromático o parcialmente insaturado que comprende uno, dos o tres átomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y/o azufre; y
- 20 (i) un grupo definido por la fórmula (IX)



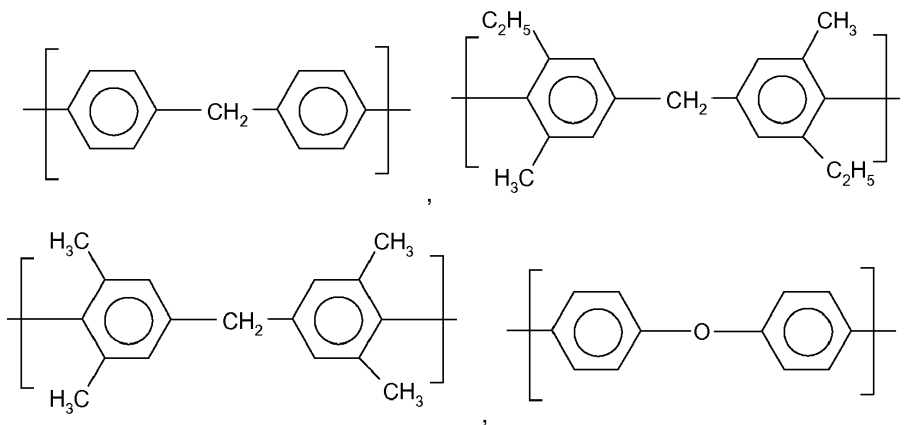
(IX)

en la que R^{25} es

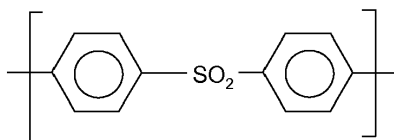


En una realización preferida, en la poliimida de fórmula (II), A se selecciona de los siguientes grupos difuncionales:

- 5 etileno, 2,2,4-trimetilhexametileno, hexametileno, ciclohexileno, diciclohexil-metileno, 3,3'-difenilsulfonileno, 1,3-benceno, 1,2-benceno, 2,4-tolueno, 2,6-tolueno,

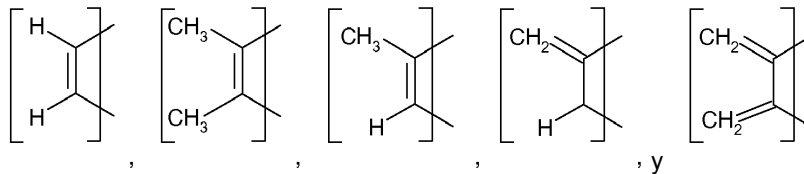


y

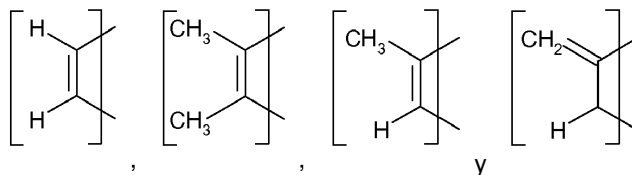


10

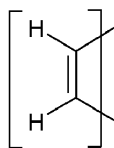
En una realización, en la poliimida de fórmula (II), B se selecciona de los siguientes grupos:



Preferiblemente, B se selecciona de los siguientes grupos:



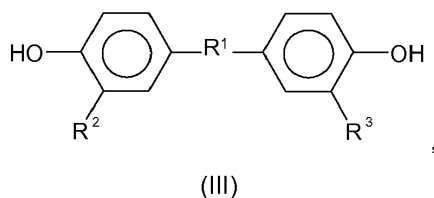
- 15 En una realización particularmente preferida, B es



En una realización preferida, el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida seleccionada de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano, bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, bis(3,5-dimetil-4-maleimidofenil)metano, 4,4'-bismaleimidodifenil éter, 4,4'-bismaleimidodifenilsulfona, 3,3'-bismaleimidodifenilsulfona, bismaleimidodifenilindano, 2,4-bismaleimidotolueno, 2,6-bismaleimidotolueno, 1,3-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidobenceno, 1,4-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidoetano, 1,6-bismaleimidohexano, 1,6-bismaleimido-(2,2,4-trimetil)hexano, 1,6-bismaleimido-(2,4,4-trimetil)hexano, 1,4-bismaleimidociclohexano, 1,3-bis(maleimidometil)ciclohexano, 1,4-bis(maleimidometil)ciclohexano, y 4,4'-bismaleimidodiciclohexilmetano.

En una realización, el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de:

(a) un compuesto de fórmula (III)

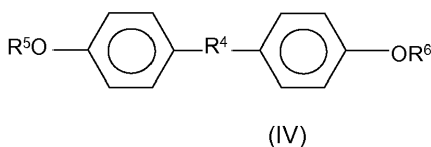


en la que

R^1 es un grupo difuncional, y

R^2 y R^3 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(b) un compuesto de fórmula (IV)

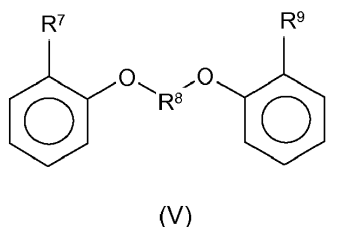


en la que

R^4 es un grupo difuncional, y

R^5 y R^6 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(c) un compuesto de fórmula (V)

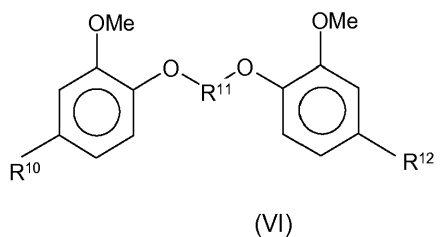


en la que

R^8 es un grupo difuncional, y

R^7 y R^9 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(d) un compuesto de fórmula (VI)

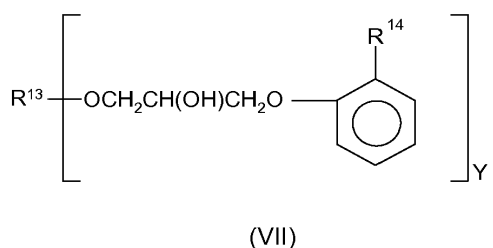


en la que

R^{11} es un grupo difuncional, y

R^{10} y R^{12} son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(e) un compuesto de fórmula (VII)



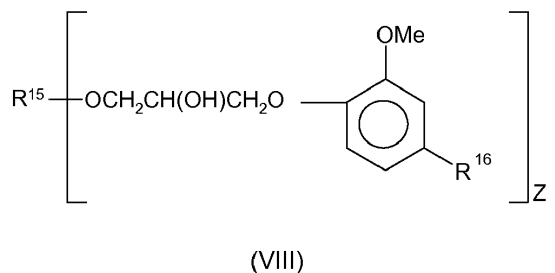
en la que

R^{13} es un grupo Y-funcional,

R^{14} es alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, e

Y es un número entero ≥ 1 ; y

(f) un compuesto de fórmula (VIII)



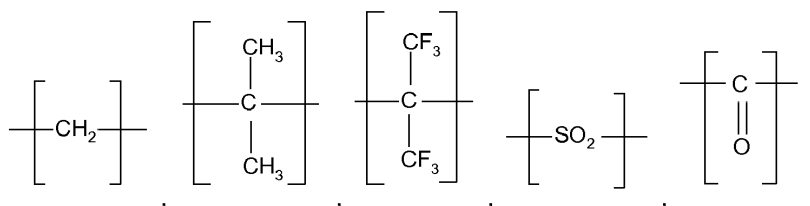
en la que

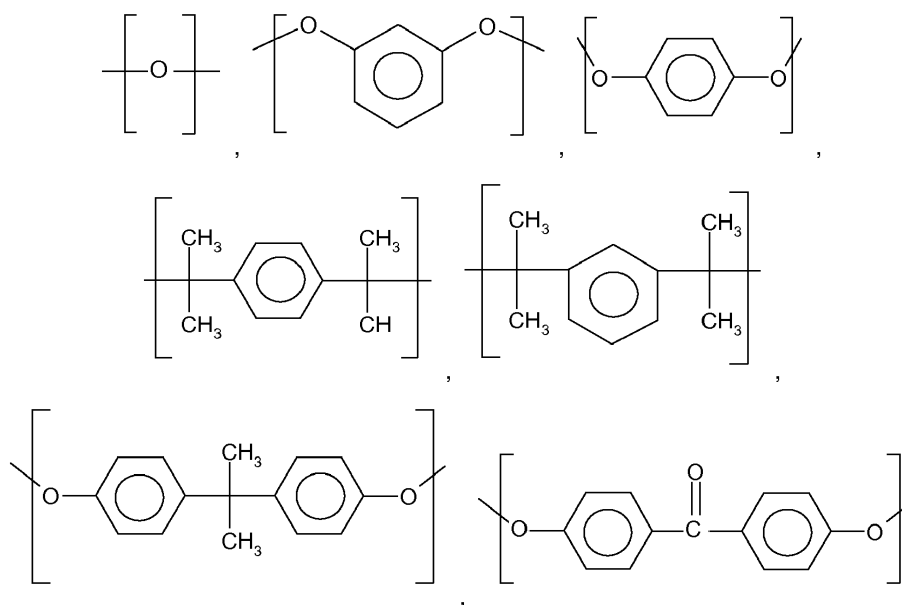
R^{15} es un grupo Z-funcional,

R^{16} es alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, y

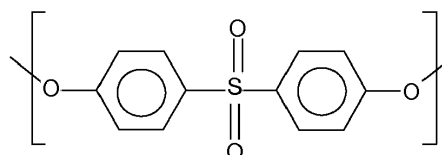
Z es un número entero ≥ 1 .

En una realización, en el compuesto de fórmula (III), R^1 se selecciona de los siguientes grupos:



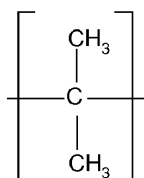


y



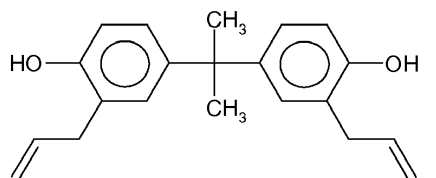
5

En una realización particular preferida, R¹ es



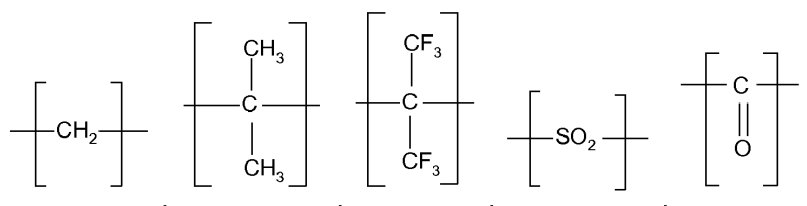
En una realización, en el compuesto de fórmula (III), R² y R³ son idénticos, y son 1-propenilo o 2-propenilo, preferiblemente 1-propenilo.

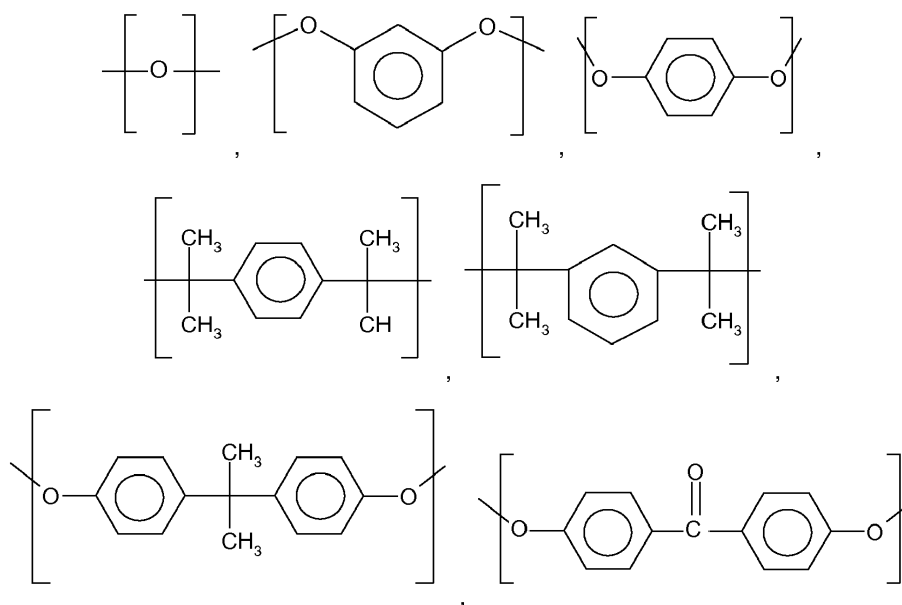
10 En una realización particular preferida, el compuesto de fórmula (III) es 3,3'-dialil-bisfenol A de fórmula (IIIa)



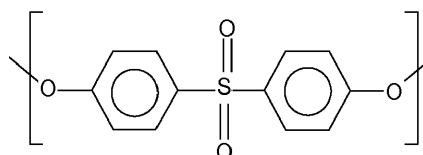
(IIIa)

En una realización, en el compuesto de fórmula (IV), R⁴ se selecciona de los siguientes grupos:



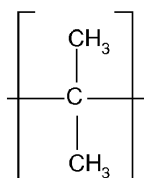


y



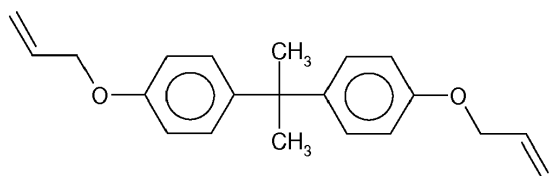
5

En una realización particular preferida, R⁴ es



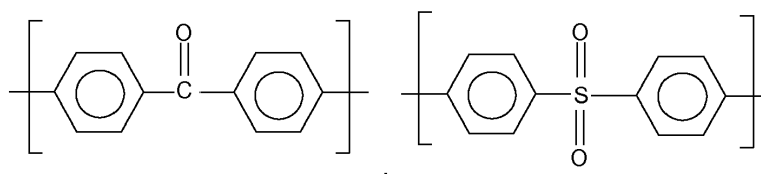
En una realización, en el compuesto de fórmula (IV), R⁵ y R⁶ son idénticos, y son 1-propenilo o 2-propenilo, preferiblemente 1-propenilo.

10 En una realización particular preferida, el compuesto de fórmula (IV) es éter dialílico de bisfenol A de fórmula (IVa)

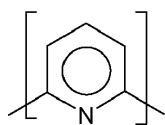


(IVa)

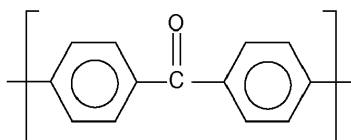
En una realización, en el compuesto de fórmula (V), R⁸ es un grupo aromático difuncional. En una realización preferida, R⁸ se selecciona de los siguientes grupos:



15 y

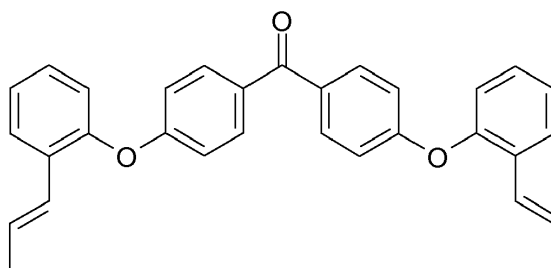


En una realización particularmente preferida, R⁸ es



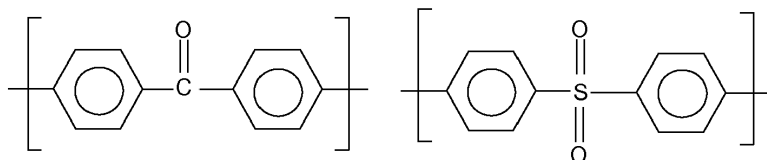
5 En una realización, en el compuesto de fórmula (V), R⁷ y R⁹ son idénticos, y son 1-propenilo o 2-propenilo, preferiblemente 1-propenilo.

En una realización particular preferida, el compuesto de fórmula (V) es bis-(o-propenilfenoxi)benzofenona de fórmula (Va)

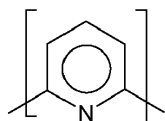


(Va)

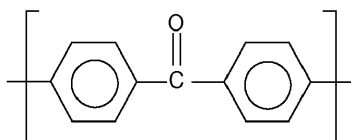
10 En una realización, en el compuesto de fórmula (VI), R¹¹ es un grupo aromático difuncional. En una realización preferida, R¹¹ se selecciona de los siguientes grupos:



y



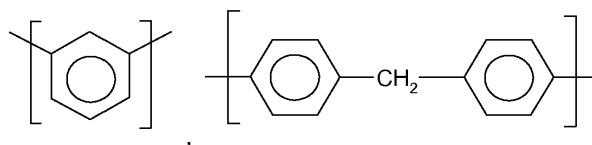
En una realización particularmente preferida, R¹¹ es



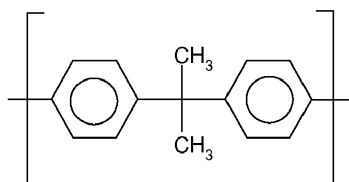
15 En una realización, en el compuesto de fórmula (VI), R¹⁰ y R¹² son idénticos, y son 1-propenilo o 2-propenilo, preferiblemente 1-propenilo.

En una realización, en el compuesto de fórmula (VII), Y es un número entero de 1 a 4, preferiblemente de 1 o 2. Particularmente preferido, Y es 2.

20 En una realización, en el compuesto de fórmula (VII), R¹³ es un grupo aromático difuncional. En una realización preferida, R¹³ se selecciona de los siguientes grupos:



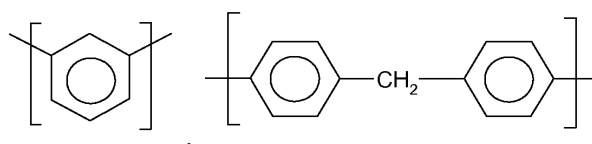
y



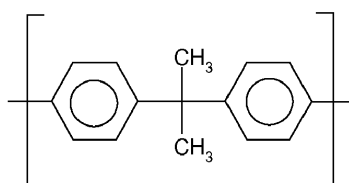
En una realización, en el compuesto de fórmula (VII), R^{14} es 1-propenilo o 2-propenilo, preferiblemente 1-propenilo.

- 5 En una realización, en el compuesto de fórmula (VIII), Z es un número entero de 1 a 4, preferiblemente de 1 o 2. Particularmente preferido, Z es 2.

En una realización, en el compuesto de fórmula (VIII), R^{15} es un grupo aromático difuncional. En una realización preferida, R^{15} se selecciona de los siguientes grupos:



10 y



En una realización, en el compuesto de fórmula (VIII), R^{16} es 1-propenilo o 2-propenilo, preferiblemente 1-propenilo.

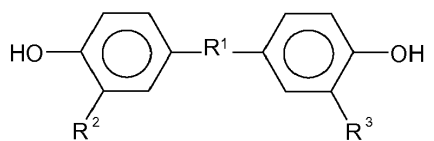
- 15 En una realización preferida, el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de: 3,3'-dialilbisfenol A, éter dialílico de bisfenol A, bis-(o-propenilfenoxi)benzofenona, m-aminobenzhidrazida, éster de dicianato de bisfenol A, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, estireno, y divinilbenceno.

Particularmente preferido, el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de: 3,3'-dialilbisfenol A, éter dialílico de bisfenol A, bis-(o-propenilfenoxi)benzofenona, m-aminobenzhidrazida, y éster de dicianato de bisfenol A.

- 20 En una realización, el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida seleccionada de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano, bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, bis(3,5-dimetil-4-maleimidofenil)metano, 4,4'-bismaleimidodifenil éter, 4,4'-bismaleimidodifenilsulfona, 3,3'-bismaleimidodifenilsulfona, bismaleimidodifenilindano, 2,4-bismaleimidotolueno, 2,6-bismaleimidotolueno, 1,3-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidobenceno, 1,4-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidoetano, 1,6-bismaleimidoheptano, 1,6-bismaleimido-(2,2,4-trimetil)hexano, 1,6-bismaleimido-(2,4,4-trimetil)hexano, 1,4-bismaleimidociclohexano, 1,3-bis(maleimidometil)ciclohexano, 1,4-bis(maleimidometil)ciclohexano, y 4,4'-bismaleimidodieciclohexilmetano,
- 25

y el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de:

(a) un compuesto de fórmula (III)



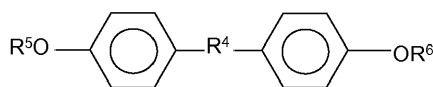
(III)

en la que

R^1 es un grupo difuncional, y

R^2 y R^3 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(b) un compuesto de fórmula (IV)



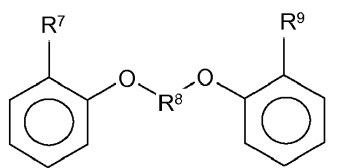
(IV)

en la que

R^4 es un grupo difuncional, y

R^5 y R^6 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono; y

(c) un compuesto de fórmula (V)



(V)

en la que

R^8 es un grupo difuncional, y

R^7 y R^9 son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono.

En una realización, el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida seleccionada de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano, bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, bis(3,5-dimetil-4-maleimidofenil)metano, 4,4'-bismaleimidodifenil éter, 4,4'-bismaleimidodifenilsulfona, 3,3'-bismaleimidodifenilsulfona, bismaleimidodifenilindano, 2,4-bismaleimidotolueno, 2,6-bismaleimidotolueno, 1,3-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidobenceno, 1,4-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidoetano, 1,6-bismaleimidohexano, 1,6-bismaleimido-(2,2,4-trimetil)hexano, 1,6-bismaleimido-(2,4,4-trimetil)hexano, 1,4-bismaleimidociclohexano, 1,3-bis(maleimidometil)ciclohexano, 1,4-bis(maleimidometil)ciclohexano, y 4,4'-bismaleimidodiecilohexilmetano;

y

el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de 3,3'-dialilbisfenol A, 3,3'-dialilbisfenol F, éter dialílico de disfenol A, éter dialílico de bisfenol F, bis-(o-propenilfenoxi)benzofenona, bis-(2-metoxi-4-propenilfenoxi)benzofenona, éster de dicianato de bisfenol A, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, estireno, divinilbenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,3-diaminobenceno (*m*-fenilendiamina), 4,4'-bis(4-aminociclohexil)metano, *m*-aminobenzhidrazida;

y

RM% se define como que oscila de 20% en peso a 40% en peso; y

RP% se define como que oscila de 10% en peso a 70% en peso; y

RC% se define como que oscila de 10% en peso a 50% en peso; y

y la suma de RM%, RP% y RC% se define para que sea menor o igual a 100% en peso.

- 5 En una realización, el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida seleccionada de bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, bis(3,5-dimetil-4-maleimidofenil)metano, 3,3'-bismaleimidodifenilsulfona, bismaleimidodifenilindano, 1,2-bismaleimidobenceno, 1,6-bismaleimido-(2,4,4-trimetil)hexano, 1,4-bismaleimidociclohexano, 1,3-bis(maleimidometil)ciclohexano, 1,4-bis(maleimidometil)ciclohexano;

y

- 10 el componente de comonomero consiste en al menos un comonomero seleccionado de 3,3'-dialilbisfenol A, 3,3'-dialilbisfenol F, éter dialílico de bisfenol A, éter dialílico de bisfenol F, bis-(*o*-propenilfenoxi)benzofenona, bis-(2-metoxi-4-propenilfenoxi)benzofenona, éster de dicianato de bisfenol A, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, estireno, divinilbenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,3-diaminobenceno (*m*-fenilendiamina), 4,4'-bis(4-aminociclohexil)metano, *m*-aminobenzhidrazida;

y

RM% se define como que oscila de 20% en peso a 40% en peso; y

- 15 RP% se define como que oscila de 10% en peso a 70% en peso; y

RC% se define como que oscila de 10% en peso a 50% en peso; y

y la suma de RM%, RP% y RC% se define para que sea menor o igual a 100% en peso.

- 20 En una realización, RM% se define como que oscila de 1% en peso a 95% en peso, por ejemplo de 1% en peso a 90% en peso, de 1% en peso a 85% en peso, de 1% en peso a 80% en peso, de 1% en peso a 75% en peso, de 5% en peso a 70% en peso, de 10% en peso a 70% en peso, o de 10% en peso a 65% en peso.

En una realización, RP% se define como que oscila de 1% en peso a 95% en peso, por ejemplo de 1% en peso a 90% en peso, de 1% en peso a 85% en peso, de 1% en peso a 80% en peso, de 1% en peso a 75% en peso, de 1% en peso a 70% en peso, de 1% en peso a 65% en peso, de 1% en peso a 60% en peso, de 2% en peso a 55% en peso, de 2% en peso a 50% en peso o de 5% en peso a 50% en peso.

- 25 En una realización, RC% se define como que oscila de 5% en peso a 95% en peso, por ejemplo de 10% en peso a 90% en peso, de 15% en peso a 85% en peso, de 20% en peso a 80% en peso, de 20% en peso a 75% en peso, de 20% en peso a 70% en peso, de 21% en peso a 65% en peso, de 22% en peso a 60% en peso, de 23% en peso a 55% en peso, de 24% en peso a 50% en peso o de 25% en peso a 45% en peso.

- 30 En una realización preferida, RM% se define como 5% en peso a 70% en peso, RP% se define como 1% en peso a 60% en peso, y RC% se define como 20% en peso a 80% en peso.

Se ha encontrado que las mezclas curables, en las que RM% oscila de 10% en peso a 65% en peso, tienen una viscosidad muy baja a temperaturas que oscilan de 70°C a 100°C sin cristalización. Una ventaja adicional de tales mezclas curables de la presente invención es la estabilidad de su viscosidad a la temperatura de procesamiento, que permite la fabricación económica de componentes complejos y grandes.

- 35 Las mezclas curables particularmente preferidas se muestran en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1.

N°	MXBI	RM% (% en peso)	Componente de poliimida	RP% (% en peso)	Componente comonomero de	RC% (% en peso)
1	MXBI	10-65	MDAB	5-50	3,3'-dialilbisfenol A	25-45
2	MXBI	10-65	bis-(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano	5-50	Éter dialílico de bisfenol A	25-45
3	MXBI	10-65	bis-(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano	5-50	Dicianato de bisfenol A	25-45
4	MXBI	10-65	MDAB	5-50	Dicianato de bisfenol A	25-45
5	MXBI	10-65	bis-(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano	5-50	3,3'-dialilbisfenol A	25-45

N°	MXBI	RM% (% en peso)	Componente de poliimida	RP% (% en peso)	Componente comonomero de	RC% (% en peso)
6	MXBI	10-65	bis-(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano	5-50	BOAP	25-45
MXBI = bismaleimida <i>m</i> -xilileno; MDAB = 4,4'-bismaleimidodifenilmetano; BOAP = bis-(<i>o</i> -propenilfenoxi)benzofenona.						

Para muchas aplicaciones técnicas de las mezclas curables de esta invención, es ventajoso acelerar el curado mediante la adición de catalizadores.

5 Por lo tanto, en una realización, la mezcla curable de la invención comprende además uno o más aceleradores del curado.

10 Los aceleradores del curado comprenden catalizadores del curado eficaces, incluyendo por ejemplo catalizadores básicos, que incluyen, pero no se limitan a, aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilaminilina, y bases heterocíclicas tales como azabicyclooctano, quinolina, imidazol, así como sus homólogos, y compuestos de amonio cuaternario. También, las fosfinas terciarias tales como trifenilfosfina, y los compuestos de fosfonio cuaternario tales como bromuro de trifenilmetilfosfonio, son catalizadores eficientes. Otros aceleradores del curado adecuados incluyen, por ejemplo, catalizadores del tipo radicalico, tales como peróxidos, hidroperóxidos, y azocompuestos, por ejemplo azobis-iso-butironitrilo.

15 En una realización, el acelerador del curado está presente en la mezcla curable en una cantidad que oscila de 0,05% en peso a 1% en peso, preferiblemente de 0,06% en peso a 0,09% en peso, basado en el peso total de la mezcla curable.

Para muchas aplicaciones técnicas de las mezclas curables, es ventajoso retrasar la polimerización mediante la adición de inhibidores de la reacción a fin de mejorar la procesabilidad.

20 Por lo tanto, en otra realización, la mezcla curable de la invención comprende además uno o más inhibidores del curado. Los inhibidores del curado adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidroquinona, 1,4-naftoquinona y fenotiazina. Es ventajoso disolver el inhibidor en uno de los componentes antes de la preparación de la mezcla.

En una realización, el inhibidor del curado está presente en la mezcla curable en una cantidad que oscila de 0,1% en peso a 2% en peso, preferiblemente de 0,05% en peso a 1% en peso, basado en el peso total de la mezcla curable.

Los aceleradores del curado y los inhibidores del curado identificados anteriormente son conocidos en la técnica, y están comercialmente disponibles.

25 Ahora se ha encontrado que la mezcla curable de la invención es útil para la preparación de prepolímeros y de polímeros reticulados.

Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención se refiere al uso de una mezcla curable para la preparación de un prepolímero o de un polímero reticulado.

Además, se ha encontrado que las mezclas curables de la invención son estables al almacenarlas, sin cristalización.

30 Además, las mezclas curables de la invención se pueden procesar vía disoluciones debido a que son solubles en 1,3-dioxolano o en mezclas de disolventes que contienen 1,3-dioxolano, en concentraciones entre 45 y 65% en peso.

Métodos para la preparación de una mezcla curable de la invención

Procedimiento en fundido

35 En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de una mezcla curable como se define anteriormente, que comprende la etapa de:

40 mezclar un componente de comonomero como se define anteriormente, un componente de poliimida como se define anteriormente, y una maleimida de fórmula (I) como se define anteriormente, a una temperatura que oscila de 60°C a 180°C para obtener una mezcla curable como una masa (resina) de baja viscosidad con bajo punto de fusión.

En la práctica de este método, las temperaturas de mezclamiento se pueden variar a lo largo de un intervalo

relativamente amplio. En una realización, el método se lleva a cabo a temperaturas de 90°C a 170°C, preferiblemente de 100°C a 160°C.

Procedimiento en disolución

- 5 En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de una mezcla curable como se define anteriormente, que comprende las etapas de:

disolver un componente de comonomero como se define anteriormente, un componente de poliimida como se define anteriormente, y una maleimida de fórmula (I) como se define anteriormente, en un disolvente, y

separar el disolvente, para obtener una mezcla curable como una masa (resina) libre de disolventes, de bajo punto de fusión, de baja viscosidad.

- 10 En una realización, el componente de comonomero como se define anteriormente, el componente de poliimida como se define anteriormente, y la maleimida de fórmula (I) como se define anteriormente se disuelven en el disolvente a temperatura elevada.

- 15 Los disolventes adecuados son todos los disolventes orgánicos inertes normales. Incluyen, pero no se limitan a, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona; ésteres de glicol tales como metilglicol, acetato de metilglicol, éter monometílico de propilenglicol (metil proxitol), acetato de metil proxitol, dietilenglicol, y éter monometílico de dietilenglicol; tolueno y xileno, preferiblemente en combinación con 1,3-dioxolano como codisolvente.

En una realización preferida, el disolvente es 1,3-dioxolano, o un disolvente que contiene 1,3-dioxolano.

- 20 En una realización, la cantidad de 1,3-dioxolano en la mezcla de disolventes oscila de 20% en peso a 80% en peso, por ejemplo de 30% en peso a 70% en peso, o de 40% en peso a 60% en peso.

- 25 En la práctica de los métodos para la preparación de la mezcla curable, es decir, en el procedimiento en fundido y en el procedimiento en disolución, la relación molar entre los grupos imida insaturados y los grupos alqueno reactivos en la mezcla oscila de 1,0 a 0,1, por ejemplo de 1,0 a 0,2, de 1,0 a 0,3, de 1,0 a 0,4, de 1,0 a 0,5, de 1,0 a 0,6, de 1,0 a 0,7 o de 1,0 a 0,8, a fin de lograr las propiedades deseadas tales como temperatura de transición vítrea elevada y tenacidad elevada de las mezclas curadas.

La preparación de las mezclas curables de la invención se puede llevar a cabo vía las técnicas habituales para mezclar componentes mediante mezclado en polvo, mezclado en fundido, y mezclado en disolución en disolventes adecuados.

- 30 La mezcla curable de la invención se puede aislar mediante técnicas y procedimientos normales (compárense también los Ejemplos).

Prepolímeros de la mezcla curable, y métodos para la preparación de un prepolímero de la invención

Se ha encontrado que las mezclas curables de la invención son útiles para la preparación de prepolímeros. Para esta tecnología, es necesario que las mezclas curables se puedan procesar en masas fundidas o disoluciones de las mismas de baja viscosidad, estables a la cristalización, con una concentración suficientemente elevada.

- 35 De este modo, en un aspecto, la invención se refiere al uso de una mezcla curable como se define anteriormente para la preparación de un prepolímero.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de un prepolímero curable, que comprende la etapa de:

- 40 mantener una mezcla curable como se define anteriormente a una temperatura que oscila desde 25°C hasta 200°C, si es apropiado en presencia de un disolvente, durante un tiempo suficiente para obtener un prepolímero, que todavía es conformable al aplicar calor y/o presión.

En la práctica de este método, las temperaturas de reacción se pueden variar a lo largo de un intervalo relativamente amplio. El método se lleva a cabo generalmente a temperaturas de 25°C a 280°C, preferiblemente a temperaturas de 40°C a 220°C, más preferiblemente de 60°C a 200°C, particularmente preferido de 80°C a 180°C.

- 45 Si el método se lleva a cabo en presencia de un disolvente, en principio se pueden usar disolventes polares de alto punto de ebullición, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, *N*-metilpirrolidona, y butirolactona. Sin embargo, el uso de tales disolventes produce generalmente prepolímeros con contenidos elevados de disolventes residuales.

- 50 Si el método se lleva a cabo en presencia de un disolvente, en una realización se puede usar 1,3-dioxolano o mezclas de disolventes de bajo punto de ebullición que contienen 1,3-dioxolano. Éstas incluyen preferiblemente, pero no se limitan a, mezclas de disolventes de 1,3-dioxolano con cetonas tales como acetona, metiletilcetona,

ciclohexanona, o éteres de glicol tales como éter de etilenglicol, éter de propilenglicol, éter de butilenglicol, y sus acetatos.

- 5 Debido al bajo punto de ebullición de las mezclas de disolventes que comprenden 1,3-dioxolano y los disolventes identificados anteriormente, tales mezclas de disolventes son útiles para la preparación de prepolímeros libres de disolventes. Además, los prepolímeros así obtenidos se pueden procesar hasta materiales compuestos reforzados con fibra libres de cavidades.

En una realización, la mezcla de disolventes comprende hasta 50% en peso, preferiblemente hasta 40% en peso de cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, o éteres de glicol tales como éter de etilenglicol, éter de propilenglicol, éter de butilenglicol, y sus acetatos, basado en el peso total de la mezcla de disolventes.

- 10 En una realización, una disolución de la mezcla curable de la invención comprende de 30% en peso a 70% en peso, preferiblemente de 40% en peso a 60% en peso de disolvente, por ejemplo de 1,3-dioxolano, o de mezclas de disolventes que comprenden 1,3-dioxolano, y los disolventes identificados anteriormente. Tales concentraciones se usan típicamente en procedimientos de revestimiento por inmersión industriales.

- 15 Los prepolímeros de la mezcla curable de la invención se pueden aislar mediante procedimientos generalmente habituales (compárense también los Ejemplos), por ejemplo mediante evaporación del disolvente es el uso subsiguiente está libre de disolventes.

Los prepolímeros que se obtienen según el método de la invención todavía son solubles en disolventes orgánicos seleccionados. Además, los prepolímeros de la invención todavía son fusibles y conformables al aplicar calor y/o presión.

- 20 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un prepolímero curable obtenible según un método como se describe anteriormente.

Polímeros reticulados de la mezcla curable, y método para la preparación de un polímero reticulado de la invención

Se ha encontrado que las mezclas curables y prepolímeros curables de la invención son útiles para la preparación de polímeros reticulados.

- 25 En un aspecto, la invención se refiere al uso de una mezcla curable como se define anteriormente, o de un prepolímero como se define anteriormente, para la preparación de un polímero reticulado.

En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de un polímero reticulado, que comprende la etapa de:

- 30 calentar una mezcla curable como se define anteriormente, o un prepolímero curable como se define anteriormente, hasta una temperatura que oscila desde 70°C hasta 280°C durante un tiempo suficiente para completar el curado.

En la práctica de este método, las temperaturas de reacción se pueden variar a lo largo de un intervalo relativamente amplio. En una realización, el método se lleva a cabo a temperaturas de 80°C a 270°C, más preferiblemente de 90°C a 260°C, lo más preferible de 100°C a 250°C.

- 35 En una realización, la conversión de una mezcla curable como se define anteriormente, o de un prepolímero curable como se define anteriormente, en un polímero reticulado (curado) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de curado.

- 40 Los catalizadores del curado, por ejemplo catalizadores básicos, incluyen, pero no se limitan a, aminas terciarias, tales como trietilamina, dimetilalanilina, y bases heterocíclicas tales como azabicyclooctano, quinolina, imidazol, así como sus homólogos, y compuestos de amonio cuaternario. También, las fosfinas terciarias tales como trifenilfosfina, y los compuestos de fosfonio cuaternario tales como bromuro de trifenilmetilfosfonio, son catalizadores eficientes. Otros aceleradores del curado adecuados incluyen, por ejemplo, catalizadores del tipo radicalico, tales como peróxidos, hidroperóxidos, y azocompuestos, por ejemplo azobis-*iso*-butironitrilo.

- 45 En una realización, el acelerador del curado está presente en la mezcla curable o en el prepolímero curable en una cantidad que oscila de 0,02% en peso a 1% en peso, preferiblemente de 0,06% en peso a 0,09% en peso, basado en el peso total de la mezcla curable.

En un aspecto, la invención se refiere a un polímero reticulado obtenible mediante un método como se define anteriormente.

- 50 La conversión puede tener lugar con un conformado simultáneo bajo presión para obtener moldes, laminados, uniones adhesivas, y espumas.

Para estas aplicaciones, es posible mezclar la mezcla curable con aditivos tales como cargas, pigmentos,

colorantes, y retardantes de la llama. Las cargas adecuadas son fibras de vidrio o de carbono, grafito, cuarzo, polos metálicos, y óxidos metálicos. También se pueden añadir agentes de liberación del molde, tales como aceite de silicona, ceras, estearatos de Zn y de K.

5 De este modo, en un aspecto, la presente invención se refiere a un polímero reticulado obtenible mediante un método descrito anteriormente.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a moldes, laminados, uniones adhesivas, y espumas, obtenibles procesando la mezcla curable y los prepolímeros curables de la invención.

Materiales compuestos, y métodos para la preparación de materiales compuestos de la invención

10 Ahora se ha encontrado que las mezclas y prepolímeros curables de la invención son útiles para la preparación de materiales compuestos.

En un aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de un material compuesto, que comprende las etapas de:

15 aplicar o mezclar una mezcla curable en forma de una resina estable en fundido de baja viscosidad obtenible según el método como se define anteriormente, o un prepolímero como se define anteriormente, sobre o con un refuerzo fibroso o en partículas (carga); y

curar subsiguientemente.

20 En una realización, la mezcla curable o el prepolímero como se define anteriormente se aplica sobre o se mezcla con un refuerzo fibroso o en partículas (carga) con el uso de técnicas de procesamiento estándar, por ejemplo con el uso de la preimpregnación a base de fusión en caliente o en disolución, moldeo por transferencia de resina (RTM), moldeo por infusión de resina (RIM), bobinado de filamento (FW), o técnicas de composición.

El curado se puede llevar a cabo a temperaturas que oscilan de 70°C a 280°C, preferiblemente a temperaturas que oscilan de 80°C a 270°C, más preferiblemente a temperaturas que oscilan de 90°C a 260°C, lo más preferible a temperaturas que oscilan de 100°C a 250°C, durante un tiempo suficiente para completar el curado.

25 En un aspecto, la invención se refiere a un material compuesto obtenible según el método como se define anteriormente.

En una realización, el material compuesto es un material compuesto reforzado con fibra.

En una realización, el material compuesto es un material compuesto relleno de partículas.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de un material compuesto, que comprende las etapas de:

30 (a) preparar una mezcla curable o un prepolímero de la misma como se define anteriormente,

(b) aplicar una mezcla curable o un prepolímero de la misma como se define anteriormente sobre un refuerzo fibroso, o mezclarla con una carga en partículas,

(c) curar la mezcla curable o prepolímero de la misma como se define anteriormente a una temperatura que oscila de 70°C a 280°C durante un tiempo suficiente para completar el curado, y

35 (d) aplicar simultáneamente presión para obtener el material compuesto.

La etapa c) del procedimiento se puede llevar a cabo a temperaturas que oscilan de 70°C a 280°C, preferiblemente a temperaturas que oscilan de 80°C a 270°C, más preferiblemente a temperaturas que oscilan de 90°C a 260°C, lo más preferible a temperaturas que oscilan de 100°C a 250°C, durante un tiempo suficiente para completar el curado.

40 En la práctica de la etapa c) del procedimiento, la conversión de las mezclas curables o prepolímeros de la invención en el polímero reticulado (curado) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador del curado como se define anteriormente.

En la práctica de la etapa d) del procedimiento, la conformación bajo presión se lleva a cabo para obtener los materiales compuestos de la invención. Las etapas c) y d) del procedimiento se llevan a cabo simultáneamente.

45 Una aplicación preferida de las mezclas curables de la invención son resinas para materiales compuestos reforzados con fibra. A fin de obtener tales materiales compuestos de fibras, las mezclas curables de la invención se procesan como masas fundidas en caliente hasta película de resina sobre una lámina metálica portadora, que se usa subsiguientemente para preparar prepolímeros prensando fibras en forma de fibras para hilar o tejidos en la película de resina. Para este procedimiento, las mezclas curables que tienen una baja viscosidad a baja temperatura son ventajosas a fin de proporcionar una impregnación adecuada de las hileras de fibras o del tejido.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra, obtenible mediante un método descrito anteriormente.

Otras aplicaciones de las mezclas curables de la invención

5 Se ha encontrado sorprendentemente que las mezclas curables de la invención, que comprenden un compuesto de fórmula (I) y alquénilfenoles o alquénilfenol éteres, si es necesario en presencia de un diluyente reactivo tal como el éter dialílico de bisfenol A, tienen una baja viscosidad y son muy adecuadas para la preparación de películas de resinas fundidas en caliente. Una ventaja adicional es que no se produce la cristalización de las mezclas curables de la invención al almacenarlas.

10 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una resina termofundible obtenible a partir de una mezcla curable de la presente invención.

Además, se ha encontrado que debido a sus propiedades de procesamiento ventajosas tales como baja viscosidad y estabilidad de la cristalización a la temperatura del procesamiento, las mezclas curables de la invención son adecuadas para fabricar materiales compuestos reforzados con fibra mediante el uso del procedimiento de moldeo por transferencia de resina (RTM).

15 De este modo, en un aspecto, la presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra obtenible a partir de una mezcla curable de la invención.

20 Se ha encontrado que mezclas curables que comprenden de entre 20% en peso a 60% en peso del compuesto de fórmula (I) tienen una viscosidad muy baja a temperaturas que oscilan de 70°C a 100°C, sin cristalización. Una ventaja adicional de tales mezclas curables de la presente invención es la estabilidad de su viscosidad a las temperaturas de procesamiento, lo que permite la fabricación económica de componentes complejos y grandes.

25 Aunque la invención se ha descrito con detalle, las modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención serán fácilmente manifiestas para los expertos en la técnica. En vista de la discusión anterior, el conocimiento relevante en la técnica y las descripciones explicadas anteriormente en relación con los Antecedentes y con la Descripción Detallada se incorporan todos ellos aquí como referencia. Además, se debería entender que los aspectos de la invención y porciones de diversas realizaciones y diversas características citadas más abajo y/o en las reivindicaciones anejas se pueden combinar e intercambiar en todo o en parte. En las descripciones anteriores de las diversas realizaciones, esas realizaciones, que se refieren a otra realización, se pueden combinar apropiadamente con otras realizaciones, como apreciará alguien de pericia en la técnica. Además, alguien de pericia normal en la técnica apreciará que la descripción anterior es solamente a título de ejemplo, y no está destinada a limitar la invención.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos son realizaciones meramente específicas de la presente invención, y están destinados a ilustrar pero no limitar la invención.

1. Procedimientos generales para la preparación de mezclas curables de la invención

35 La mezcla curable de la invención se puede obtener según los siguientes procedimientos generales:

1.1 Procedimiento a) (procedimiento fundido) – Preparación de una mezcla curable

40 La maleimida de fórmula (I), es decir, bismaleimida de m-xilileno (MXBI), al menos un componente de poliimida, y al menos un componente de comonómero se mezclan en fundido a una temperatura de 120-140°C hasta que se obtiene una masa fundida transparente. Subsiguientemente, la masa fundida así obtenida se calienta hasta 145°C durante otros 30-45 minutos. Finalmente, la masa fundida se desgasifica a vacío a 20 hPa [15 mm Hg] durante 5-10 minutos para obtener una mezcla curable.

1.2 Procedimiento b) (procedimiento en disolución) - Preparación de una mezcla curable

45 La maleimida de fórmula (I), es decir, bismaleimida de m-xilileno (MXBI), el al menos un componente de poliimida, el al menos un componente de comonómero y tolueno, en una relación en peso de sólido a disolvente de 1:1, se calientan hasta 90-100°C hasta que se obtiene una masa fundida transparente. Subsiguientemente, el tolueno se separa a presión reducida, y la temperatura se incrementa simultáneamente hasta 120°C. Finalmente, la mezcla se desgasifica durante 30 minutos a vacío a 20 hPa [15 mm Hg] para obtener una mezcla curable. La relación de resina/disolvente puede variar, dependiendo de la solubilidad de los componentes.

50 2. Procedimiento general para la preparación de placas curadas a partir de las mezclas curables para ensayo mecánico – procedimiento c)

Las mezclas curables de la invención, que se han obtenido, por ejemplo, según los procedimientos a) o b) descritos anteriormente, se pueden procesar en placas curadas para el ensayo mecánico como se describe más abajo.

Las mezclas curables como se preparan según los procedimientos a) o b) se moldean en un molde precalentado paralelepípedo, y entonces se curan durante 2 horas a 170°C, y otras 4 horas a 200°C. Después de desmoldear, las placas se postcuran durante 2 horas a 220°C, y otras 4 horas a 250°C para obtener placas curadas. Se cortaron probetas para medir la resistencia a la flexión y la tensión compacta a partir de las placas curadas enfriadas, usando una sierra de diamante.

3. Ensayo de solubilidad de la mezcla curable – procedimiento d)

La solubilidad de la mezcla curable, que se ha obtenido, por ejemplo, según los procedimientos a) o b) descritos anteriormente, se puede evaluar según el procedimiento descrito a continuación.

50% en peso de la mezcla curable de la invención, que se ha obtenido, por ejemplo, según los procedimientos a) o b) descritos anteriormente, y 50% en peso de disolvente se mezclan en un matraz de reacción mediante el uso de un evaporador giratorio a una temperatura de 50-80°C hasta que se obtiene una disolución de resina transparente. La disolución de resina se almacena en la oscuridad en un matraz de vidrio cerrado, a temperatura ambiente. La disolución se inspecciona visualmente a lo largo del tiempo en busca de precipitación o cristalización.

4. Otras propiedades

4.0 Viscosidad

Los siguientes ejemplos demuestran las ventajas de las mezclas curables (mezclas) basadas en mezclas eutécticas binarias de bismaleimida de m-xilileno (MXBI) y una poliimida seleccionada de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB) o bis(3-etil-5-metil-4-maleimidofenil)metano (ME-MDAB) con un comonomero seleccionado de 3,3'-dialilbisfenol A o 4,4'-bis(o-propenilfenoxi)benzofenona, según la invención, frente a mezclas curables (mezclas) basadas en mezclas eutécticas binarias de 2,4-bismaleimidotolueno (TDAB) y una poliimida seleccionada de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB) o bis(3-etil-5-metil-4-maleimidofenil)metano (ME-MDAB) con un comonomero seleccionado de 3,3'-dialilbisfenol A o 4,4'-bis(o-propenilfenoxi)benzofenona, como se usa en el documento EP 0469684A1 (ejemplos 5-11 de allí). Excepto que se mencione de otro modo, las mezclas se prepararon según el procedimiento b).

Excepto que se mencione de otro modo, la relación molar de las mezclas eutécticas de bismaleimida/poliimida a un comonomero fue 1,0:0,9 mol/mol, respectivamente.

Los ejemplos 4.0.1, 4.0.2, 4.0.3, y 4.0.4 representan mezclas curables según la invención. Los datos comparativos representan mezclas curables como se usan en o según el alcance del documento EP 0469684A1.

Ejemplo 4.0.1

Representa una mezcla curable (mezcla) basada en la mezcla eutéctica de 34,6 partes de MXBI con 18,6 partes de MDAB y 46,7 partes de 3,3'-dialilbisfenol A, una mezcla según la presente invención. La mezcla se preparó según el procedimiento b). Los valores de la viscosidad a diversas temperaturas se dan en la Tabla 2.

Ejemplo 1 comparativo

Representa una mezcla curable (mezcla) basada en la mezcla eutéctica de 16,3 partes de TDAB con 38,1 partes de MDAB y 45,6 partes de 3,3'-dialilbisfenol A, una mezcla como se usa en el documento EP 0469684A1. La mezcla se preparó según el procedimiento b). Los valores de la viscosidad a diversas temperaturas se dan en la Tabla 2.

Tabla 2.

Ejemplos	Viscosidad de la mezcla curable (mPa·s) a						
	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C
Ejemplo 4.0.1	956	412	196	105	63	41	28
Ejemplo 1 comparativo	6230	1935	692	301	152	87	56

Ejemplo 4.0.2

Representa una mezcla curable (mezcla) basada en la mezcla eutéctica de 34 partes de MXBI con 21 partes de ME-MDAB y 45 partes de 3,3'-dialilbisfenol A, una mezcla según la presente invención. La mezcla se preparó según el procedimiento b). Los valores de la viscosidad a diversas temperaturas se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 2 comparativo

Representa una mezcla curable (mezcla) basada en la mezcla eutéctica de 17,3 partes de TDAB con 40,4 partes de

ME-MDAB y 42,3 partes de 3,3'-dialilbisfenol A, una mezcla según el alcance del documento EP 0469684A1. La mezcla se preparó según el procedimiento b). Los valores de la viscosidad a diversas temperaturas se dan en la Tabla 3.

Tabla 3.

Ejemplos	Viscosidad de la mezcla curable (mPa·s) a						
	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C
Ejemplo 4.0.2	1606	680	309	160	92	57	38
Ejemplo 2 comparativo	8830	2873	1024	437	218	124	76

5

Ejemplo 4.0.3

Representa una mezcla curable (mezcla) basada en la mezcla eutéctica de 28,6 partes de MXBI con 15,4 partes de MDAB y 56 partes de 4,4'-bis(o-propenilfenoxi)benzofenona, una mezcla según la presente invención. La mezcla se preparó según el procedimiento b). Los valores de la viscosidad a diversas temperaturas se dan en la Tabla 4.

10 **Ejemplo 3 comparativo**

Representa una mezcla curable (mezcla) basada en la mezcla eutéctica de 13,6 partes de TDAB con 31,7 partes de MDAB y 54,8 partes de 4,4'-bis(o-propenilfenoxi)benzofenona, una mezcla como se usa en el documento EP 0469684A1. La mezcla se preparó según el procedimiento b). Los valores de la viscosidad a diversas temperaturas se dan en la Tabla 4.

15

Tabla 4.

Ejemplos	Viscosidad de la mezcla curable (mPa·s) a						
	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C
Ejemplo 4.0.3	28530	8479	3105	1598	- *	-	-
Ejemplo 3 comparativo	105110	22700	6717	3144	- *	-	-
* Comienzo de la polimerización.							

Ejemplo 4.0.4

Representa una mezcla curable (mezcla) basada en la mezcla eutéctica de 28,3 partes de MXBI con 17,5 partes de ME-MDAB y 54,2 partes de 4,4'-bis(o-propenilfenoxi)benzofenona, una mezcla según la presente invención. La mezcla se preparó según el procedimiento b). Los valores de la viscosidad a diversas temperaturas se dan en la Tabla 5.

20

Ejemplo 4 comparativo

Representa una mezcla curable (mezcla) basada en la mezcla eutéctica de 14,6 partes de TDAB con 33,9 partes de ME-MDAB y 51,5 partes de 4,4'-bis(o-propenilfenoxi)benzofenona, una mezcla según el alcance del documento EP 0469684A1. La mezcla se preparó según el procedimiento b). Los valores de la viscosidad a diversas temperaturas se dan en la Tabla 5.

25

Tabla 5

Ejemplos	Viscosidad de la mezcla curable (mPa·s) a						
	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C
Ejemplo 4.0.4	67400	19110	6097	2395	1406	-*	-
Ejemplo 4 comparativo	1603000	145500	20800	8254	3123	1469	-*
* Comienzo de la polimerización.							

4.1 Mezcla curable 1b) (procedimiento b)/placas curadas 1c) (procedimiento c)

Procedimiento b)

5 48 partes (48% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 12 partes (12% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI) y 40 partes (40% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A se mezclan en disolución según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

Propiedades de la mezcla curable 1b) preparada según el procedimiento b):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 13 min.

Viscosidad a 80°C: 1920 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 257 mPa.s

10 Viscosidad a 110°C después de 4 horas a 110°C: 232 mPa.s

Propiedades de las placas curadas 1c) preparadas a partir de una mezcla curable 1b) mediante el procedimiento c)

Tg: 265°C, posteriormente el postcurado a 250-270°C desplaza la Tg hasta >300°C

Módulo de flexión: 4,37 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 164 Mpa/a 23°C

15 Tenacidad a la fractura: 0,7 KN/m^{3/2}

4.2 Mezclas curables 2a)/b) (procedimientos a) y b)/placas curadas 2c) (procedimiento c)

Procedimiento a)

20 Se mezclan en fundido 12 partes (12% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 48 partes (48% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI) y 40 partes (40% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A según el procedimiento a) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.1.

Propiedades de la mezcla curable 2a) preparada según el procedimiento a):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 18 min.

Viscosidad a 80°C: 749 mPa.s

Viscosidad a 90°C: 280 mPa.s

25 Viscosidad a 90°C después de 4 horas a 90°C: 345 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 166 mPa.s

Procedimiento b)

30 Se mezclan en disolución 12 partes (12% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 48 partes (48% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI) y 40 partes (40% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

Propiedades de la mezcla curable 2b) preparada según el procedimiento b):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 26 min.

Viscosidad a 80°C: 446 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 117 mPa.s

35 Viscosidad a 100°C después de 2 horas a 100°C: 94 mPa.s

Propiedades de las placas curadas 2c) preparadas a partir de una mezcla curable 2b) mediante el procedimiento c)

Tg: 260°C, posteriormente el postcurado a 250-270°C desplaza la Tg hasta >300°C

Módulo de flexión: 4,72 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 162 Mpa/a 23°C

Tenacidad a la fractura: $0,7 \text{ KN/m}^{3/2}$

4.3 Mezclas curables 3 a)/b) (procedimientos a) y b)/placas curadas 3c) (procedimiento c)

Procedimiento a)

- 5 Se mezclan en fundido 30 partes (30% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 30 partes (30% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A, y 10 partes (10% en peso) de éter dialílico de bisfenol A según el procedimiento a) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.1.

Propiedades de la mezcla curable 3a) preparada según el procedimiento a):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 27 min.

Viscosidad a 80°C: 1250 mPa.s

- 10 Viscosidad a 100°C: 220 mPa.s

Procedimiento b)

Se mezclan en disolución 30 partes (30% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 30 partes (30% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A, y 10 partes (10% en peso) de éter dialílico de bisfenol A según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

- 15 Propiedades de la mezcla curable 3b) preparada según el procedimiento b):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 30 min.

Viscosidad a 80°C: 470 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 114 mPa.s

Viscosidad a 100°C después de 2 horas a 100°C: 109 mPa.s

- 20 Propiedades de las placas curadas 3c) preparadas a partir de una mezcla curable 3b) mediante el procedimiento c):

Tg: 260°C, posteriormente el postcurado a 250-270°C desplaza la Tg hasta >300°C

Módulo de flexión: 4,42 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 169 Mpa/a 23°C

4.4 Mezclas curables 4b) (procedimiento b)/placas curadas 4c) (procedimiento c)

- 25 Procedimiento b)

Se mezclan en disolución 30 partes (30% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 18 partes (18% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno, 12 partes (12% en peso) de 2,2,4-trimetilhexametilénbismaleimida según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

- 30 Finalmente, se añaden 40 partes (30% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A, precalentado hasta 100°C, y la mezcla se calienta durante 10 minutos a 100-120°C para obtener una masa fundida transparente.

Propiedades de la mezcla curable 4b) preparada según el procedimiento b)

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 20 min.

Viscosidad a 80°C: 790 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 173 mPa.s

- 35 Viscosidad a 110°C después de 4 horas a 110°C: 99 mPa.s

Propiedades de las placas curadas 4c) preparadas a partir de una mezcla curable 4b) mediante el procedimiento c)

Tg: 250°C, posteriormente el postcurado a 250-270°C desplaza la Tg hasta >300°C

Módulo de flexión: 4,32 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 156 Mpa/a 23°C

- 40 4.5 Mezcla curable 5b) (procedimiento b)

Procedimiento b)

- 5 Se mezclan en disolución 30 partes (29,7% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 18 partes (17,8% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno, 12 partes (11,9% en peso) de 2,2,4-trimetilhexametilenbismaleimida, y 1,0 partes (1,0% en peso) de fenotiazina según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2. Finalmente, se añaden 40 partes (39,6% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A, precalentado a 100°C, y la mezcla se calienta durante 10 minutos a 100-120°C para obtener una masa fundida transparente.

Propiedades de la mezcla curable 5b preparada según el procedimiento b)

- Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 11 min.
- Viscosidad a 80°C: 710 mPa.s
- 10 Viscosidad a 100°C: 158 mPa.s
- Viscosidad a 100°C después de 4 horas a 100°C: 156 mPa.s

4.6 Mezclas curables 6a)/b) (procedimientos a) y b)

Procedimiento a)

- 15 Se mezclan en fundido 30 partes (30% en peso) de bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 40 partes (40% en peso) de éter dialílico de bisfenol A según el procedimiento a) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.1.

Propiedades de la mezcla curable 6a) preparada según el procedimiento a):

- Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 37 min.
- Viscosidad a 80°C: 2035 mPa.s
- 20 Viscosidad a 100°C: 421 mPa.s
- Estabilidad de la disolución: disolución estable durante >9 semanas a 50% en peso en 1,3-dioxolano sin cristalización

Procedimiento b)

- 25 Se mezclan en disolución 30 partes (30% en peso) de bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 40 partes (40% en peso) de éter dialílico de bisfenol A según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

Propiedades de la mezcla curable 6b) preparada según el procedimiento b):

- Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 37 min.
- Viscosidad a 80°C: 154 mPa.s
- 30 Viscosidad a 90°C después de 4 horas a 90°C: 81 mPa.s
- Viscosidad a 100°C: 56 mPa.s

4.7 Mezclas curables 7 a)/b) (procedimientos a) y b)/placas curadas 7c) (procedimiento c)

Procedimiento a)

- 35 Se mezclan en fundido 30 partes (30% en peso) de bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 40 partes (40% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A según el procedimiento a) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.1.

Propiedades de la mezcla curable 7a) preparada según el procedimiento a):

- Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 47 min.
- Viscosidad a 80°C: 2400 mPa.s
- 40 Viscosidad a 100°C: 281 mPa.s
- Estabilidad de la disolución: disolución estable durante >9 semanas a 50% en peso en 1,3-dioxolano sin cristalización

Procedimiento b)

Se mezclan en disolución 30 partes (30% en peso) de bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 40 partes (40% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

- 5 Propiedades de la mezcla curable 7b) preparada según el procedimiento b):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 38 min.

Viscosidad a 80°C: 705 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 164 mPa.s

Viscosidad a 110°C después de 4 horas a 110°C: 99 mPa.s

- 10 Propiedades de las placas curadas 7c) preparadas a partir de una mezcla curable 7b) mediante el procedimiento c):

Tg: 251°C, posteriormente el postcurado a 250-270°C desplaza la Tg hasta >300°C

Módulo de flexión: 4,25 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 156 Mpa/a 23°C

4.8 Mezcla curable 8b) (procedimiento b)/placas curadas 8c) (procedimiento c)

- 15 Procedimiento b)

Se mezclan en disolución 30 partes (29,94% en peso) de bis-(3-metil, 5-etil, 4-maleimidofenil)metano, 30 partes (29,94% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 40 partes (39,92% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A y 0,2 partes (0,2% en peso) de trifenilfosfina según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

- 20 Propiedades de la mezcla curable 8b) preparada según el procedimiento b):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 30 min.

Viscosidad a 80°C: 750 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 182 mPa.s

Viscosidad a 100°C después de 4 horas a 100°C: 260 mPa.s

- 25 Propiedades de las placas curadas 8c) preparadas a partir de una mezcla curable 8b) mediante el procedimiento c):

Tg: 225°C, posteriormente el postcurado a 250-270°C desplaza la Tg hasta >300°C

Módulo de flexión: 3,99 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 134 MPa/a 23°C

4.9 Mezcla curable 9b) (procedimiento b)

- 30 Procedimiento b)

Se mezclan en disolución 25 partes (25% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 25 partes (25% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI) y 50 partes (50% en peso) de dicianato de bisfenol A según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

Propiedades de la mezcla curable 9b) preparada según el procedimiento b):

- 35 Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 53 min.

Viscosidad a 80°C: 1350 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 270 mPa.s

Viscosidad a 90°C después de 4 horas a 90°C: 525 mPa.s

4.10 Mezcla curable 10b) (procedimiento b)/placas curadas 10c) (procedimiento c)

- 40 Procedimiento b)

Se mezclan en disolución 25 partes (25% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 25 partes (25% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI) y 45 partes (45% en peso) de dicianato de bisfenol A, 5 partes (5% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

Propiedades de la mezcla curable 10b) preparada según el procedimiento b):

5 Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 33 min.

Viscosidad a 80°C: 1120 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 235 mPa.s

Viscosidad a 110°C después de 4 horas a 110°C: 144 mPa.s

10 Propiedades de las placas curadas 10c) preparadas a partir de una mezcla curable 10b) mediante el procedimiento c):

Tg: 235°C, posteriormente el postcurado a 250-270°C desplaza la Tg hasta >300°C

Módulo de flexión: 4,53 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 111 MPa/a 23°C

Tenacidad a la fractura: 0,48 KN/m^{3/2}

15 Estabilidad de la disolución: disolución estable durante >9 semanas a 55% en peso en 1,3-dioxolano sin cristalización

4.11 Mezcla curable 11b) (procedimiento b)/placas curadas 11c) (procedimiento c)

Procedimiento b)

20 Se mezclan 6 partes (6% en peso) de *m*-aminobenzhidrazida con 50 ml de 1-metoxipropanol-2, y se calienta hasta 60°C para obtener una disolución. A la disolución se añaden 5 partes (5% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 65 partes (65% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), y 50 ml de tolueno, y la mezcla se calienta hasta 120°C hasta que se obtiene una disolución homogénea. La disolución se mantiene durante 20 minutos adicionales a 120°C. Después, el disolvente se separa, y se añaden 24 partes (24% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A (precalentado hasta 80°C) al resto que queda, y la masa fundida homogénea resultante se desgasifica a vacío durante 5 minutos a 130°C.

Propiedades de la mezcla curable 11b) preparada según el procedimiento b)

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 31 min.

Viscosidad a 80°C: 179 mPa.s

Viscosidad a 80°C después de 4 horas a 80°C: 109 mPa.s

30 Viscosidad a 100°C: 60 mPa.s

Propiedades de las placas curadas 11c) preparadas a partir de una mezcla curable 11b) mediante el procedimiento c):

Tg: 245°C, posteriormente el postcurado a 250-270°C desplaza la Tg hasta >300°C

Módulo de flexión: 5,44 GPa/a 23°C,

35 Resistencia a la flexión: 133 MPa/23°C

Preparación de una disolución al 60% en peso de la mezcla curable 11b):

A 100 g de la masa fundida caliente se añaden 67 g de 1,3-dioxolano para obtener una disolución homogénea al 60% en peso.

La disolución de resina muestra las siguientes propiedades.

40 Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 30 min.

Viscosidad de la disolución a 25°C: 55 ± 5 cP.

4.12 Mezcla curable 12b) (procedimiento b)

Procedimiento b)

5 Se mezclan en disolución 45 partes (45% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 20 partes (20% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 25 partes (25% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A y 10 partes (10% en peso) de bis(*o*-propenilfenoxi)benzofenona (BOAP) según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2

Propiedades de la mezcla curable 12b) preparada según el procedimiento b):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 15 min.

Viscosidad a 80°C: 4990 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 700 mPa.s

10 Viscosidad a 120°C después de 4 horas a 120°C: 574 mPa.s

4.13 Mezcla curable 13b) (procedimiento b)/placas curadas 13c) (procedimiento c)

Procedimiento b)

15 Se mezclan en disolución 20 partes (19,87% en peso) de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano (MDAB), 40 partes (39,74% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 30 partes (29,80% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A, 10 partes (9,34% en peso) de bis(*o*-propenilfenoxi)benzofenona y 0,66 partes (0,66% en peso) de fenotiazina según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2

Propiedades de la mezcla curable 13b) preparada según el procedimiento b):

Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 5 min.

Viscosidad a 80°C: 1120 mPa.s

20 Viscosidad a 90°C después de 4 horas a 90°C: 686 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 220 mPa.s

Propiedades de las placas curadas 13c) preparadas a partir de una mezcla curable 13b) mediante el procedimiento c):

Tg: 310°C

25 Módulo de flexión: 4,80 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 146 MPa/a 23°C

Tenacidad a la fractura: 0,53 KN/m^{3/2}

4.14 Mezcla curable 14b) (procedimiento b)/placas curadas 14c) (procedimiento c)

Procedimiento b)

30 Se mezclan en disolución 35 partes (35% en peso) de bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 25 partes (25% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A, y 10 partes (10% en peso) de bis(*o*-propenilfenoxi)benzofenona según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

Propiedades de la mezcla curable 14b) preparada según el procedimiento b):

35 Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 40 min.

Viscosidad a 80°C: 3230 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 508 mPa.s

Viscosidad a 90°C después de 4 horas a 90°C: 1003 mPa.s

Viscosidad a 120°C después de 4 horas a 120°C: 121 mPa.s

40 Propiedades de las placas curadas 14c) preparadas a partir de una mezcla curable 14b) mediante el procedimiento c):

Tg: 290°C

Módulo de flexión: 3,99 GPa/a 23°C,

Resistencia a la flexión: 116 MPa/a 23°C

4.15 Mezcla curable 15a) (procedimiento a)

5 Procedimiento a)

Se mezclan en fundido 30 partes (30% en peso) de bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), 30 partes (30% en peso) de 3,3'-dialilbisfenol A y 10 partes (10% en peso) de éter dialílico de bisfenol A según el procedimiento a) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.1.

Propiedades de la mezcla curable 15a) preparada según el procedimiento b):

10 Tiempo de gel de la placa caliente a 170°C: 35 min.

Viscosidad a 80°C: 2035 mPa.s

Viscosidad a 100°C: 421 mPa.s

Preparación de una disolución al 55% en peso de la mezcla curable 15a):

15 Se preparó una disolución al 55% en peso en 1,3-dioxolano de la mezcla curable 15a) según el procedimiento d). La disolución es estable a temperatura ambiente, con un ligero incremento de la viscosidad pero sin cristalización durante >6 meses.

4.16 Mezcla curable 16b) (procedimiento b)/placas curadas 16c) (procedimiento c)

Procedimiento b)

20 Se mezclan en disolución 30 partes (30% en peso) de bis-(3-metil, 5-etil, 4-maleimidofenil)metano, 30 partes (30% en peso) de bismaleimida de *m*-xilileno (MXBI), y 40 partes de bis(*o*-propenilfenoxi)benzofenona (BOAP) según el procedimiento b) descrito anteriormente en los Ejemplos, Sección 1.2.

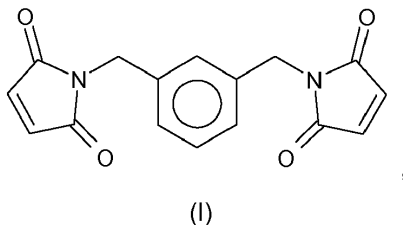
Preparación de una disolución al 55% en peso de la mezcla curable 16b):

25 Se preparó una disolución al 55% en peso de la mezcla curable 16b) en 1,3-dioxolano según el procedimiento d). La disolución es estable a temperatura ambiente, con un ligero incremento de la viscosidad pero sin cristalización durante >6 meses.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla curable que comprende:

RM% de bismaleimida de m-xilileno de fórmula (I)

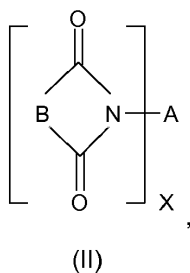


5 RP% de un componente de poliimida, y

RC% de un componente de comonómero,

en la que

el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida de fórmula (II)



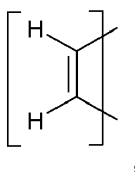
10 en la que

A es un grupo X-funcional con al menos dos átomos de carbono,

X es un número entero ≥ 2 , y

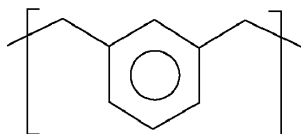
B es un grupo difuncional que comprende un doble enlace carbono-carbono;

con la condición de que cuando B sea



15

A no pueda ser



y X no pueda ser 2;

20 en la que el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de: alqueniifenol, alqueniifenil éter, alqueniifenol éter, poliamina, aminofenol, hidrazida de aminoácido, éster de cianato, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, estireno, y divinilbenceno;

y en la que

RM% se define como 1% en peso a 98% en peso;

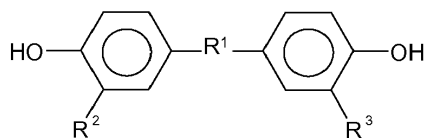
RP% se define como 1% en peso a 98% en peso;

RC% se define como 1% en peso a 98% en peso;

y en la que la suma de RM%, RP% y RC% es menor o igual a 100% en peso.

2. Mezcla curable según la reivindicación 1, en la que el componente de comonómero consiste en al menos un comonómero seleccionado de:

5 (a) un compuesto de fórmula (III)



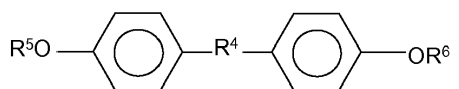
(III)

en la que

R¹ es un grupo difuncional, y

10 R² y R³ son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(b) un compuesto de fórmula (IV)



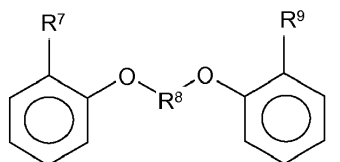
(IV)

en la que

R⁴ es un grupo difuncional, y

15 R⁵ y R⁶ son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(c) un compuesto de fórmula (V)



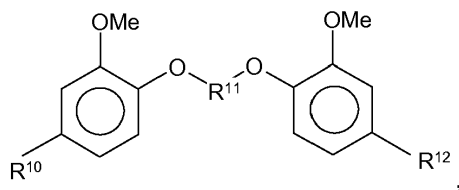
(V)

en la que

20 R⁸ es un grupo difuncional, y

R⁷ y R⁹ son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(d) un compuesto de fórmula (VI)



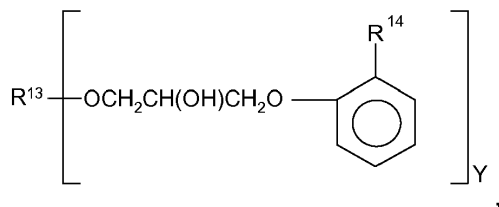
(VI)

25 en la que

R^{11} es un grupo difuncional, y

R^{10} y R^{12} son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquénilo con 2 a 6 átomos de carbono;

(e) un compuesto de fórmula (VII)



(VII)

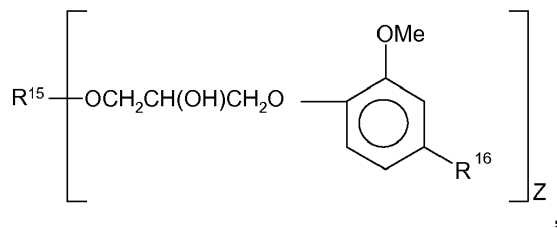
en la que

R^{13} es un grupo Y-funcional,

R^{14} es alquénilo con 2 a 6 átomos de carbono, e

Y es un número entero ≥ 1 ; y

(f) un compuesto de fórmula (VIII)



(VIII)

en la que

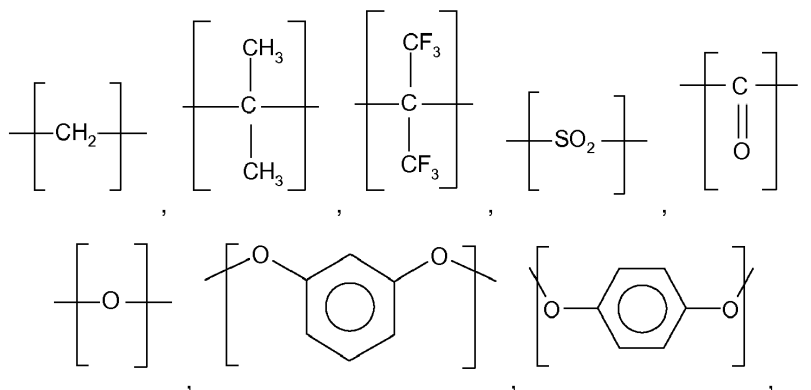
R^{15} es un grupo Z-funcional,

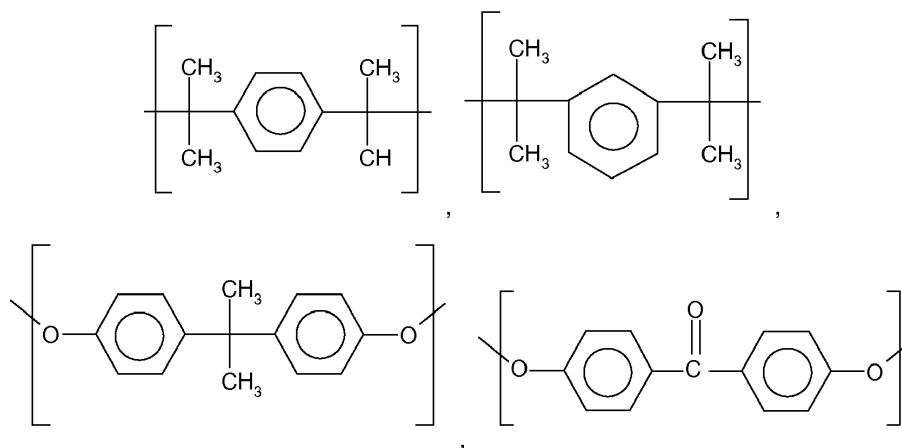
R^{16} es alquénilo con 2 a 6 átomos de carbono, y

Z es un número entero ≥ 1 .

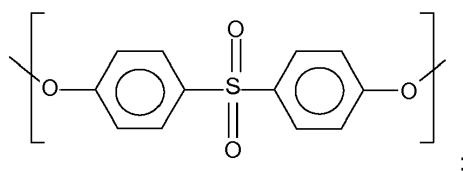
3. Mezcla curable según la reivindicación 2,

en la que R^1 y R^4 se seleccionan de los siguientes grupos:





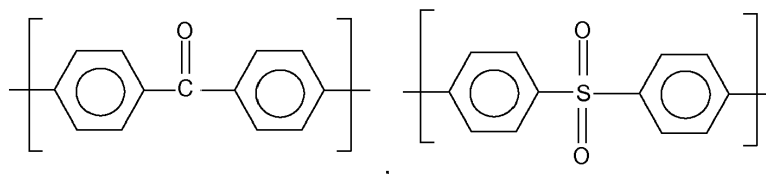
y



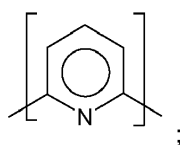
5 y

R^2 , R^3 , R^5 y R^6 son preferiblemente idénticos, y son 1-propenilo o 2-propenilo;

en la que R^8 y R^{11} se seleccionan preferiblemente de los siguientes grupos:



y

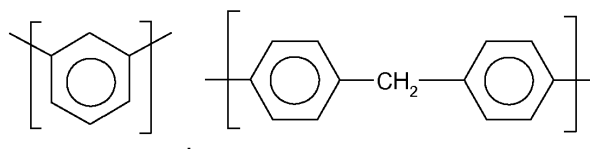


10

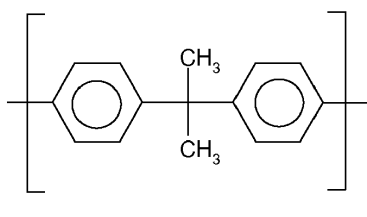
y

R^7 , R^9 , R^{10} y R^{12} son idénticos, y son 1-propenilo o 2-propenilo;

en la que R^{13} y R^{15} son grupos aromáticos difuncionales seleccionados de los siguientes grupos:



15 y

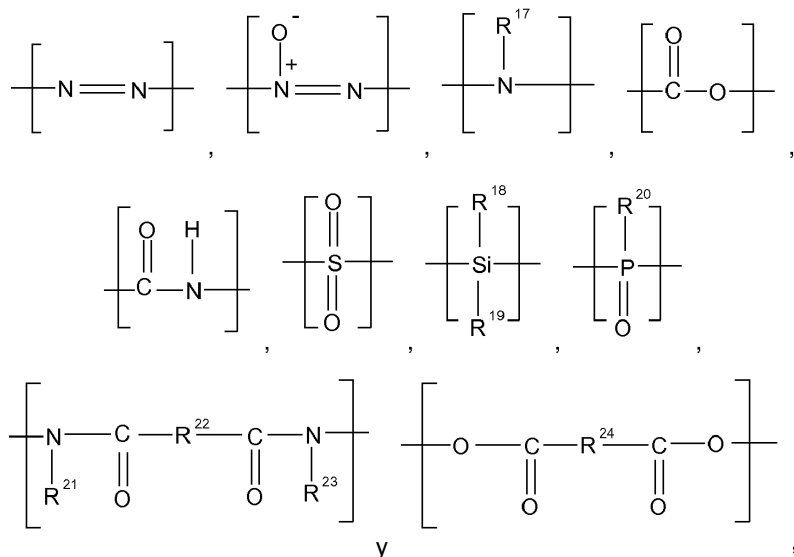


y en la que R^{14} y R^{16} son 1-propenilo o 2-propenilo.

4. Mezcla curable según la reivindicación 1, en la que el componente de comonomero consiste en al menos un comonomero seleccionado de: 3,3'-dialilbisfenol A, éter dialílico de bisfenol A, bis-(o-propenilfenoxi)benzofenona, m-aminobenzhidrazida, éster de dicianato de bisfenol A, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, estireno, y divinilbenceno.

5. Mezcla curable según las reivindicaciones 1 a 4, en la que el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida de fórmula (II), en la que A se selecciona de los siguientes grupos difuncionales:

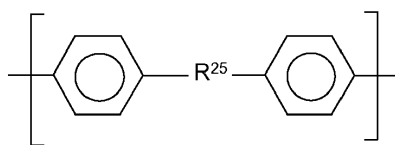
- a) alquileo con 2 a 12 átomos de carbono;
- b) un grupo alifático mono- o dicarbocíclico;
- c) un grupo alifático multicíclico con puente;
- d) un grupo alifático heterocíclico;
- e) un grupo aromático mono- o dicarbocíclico;
- f) un grupo aromático multicíclico con puente;
- g) un grupo aromático heterocíclico;
- (h) uno de los siguientes grupos:



en los que R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} y R^{23} son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

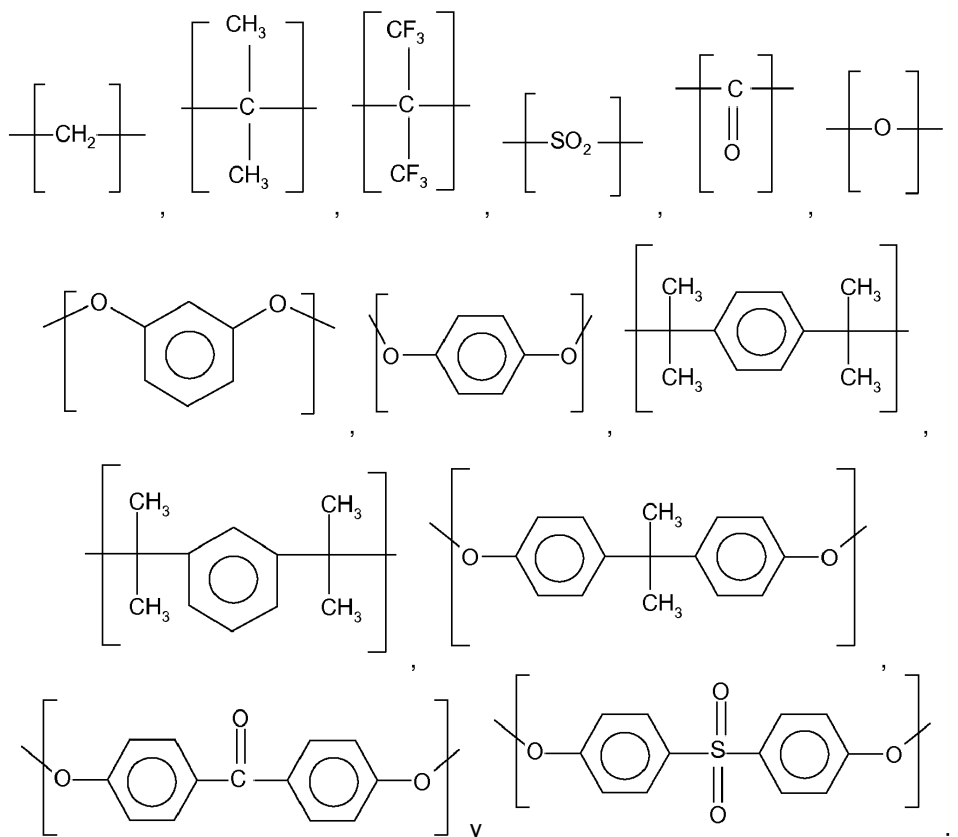
y en los que R^{22} y R^{24} son idénticos o diferentes, y cada uno es, independientemente del otro, alquileo con 1 a 6 átomos de carbono;

- (i) un grupo definido por la fórmula (IX)

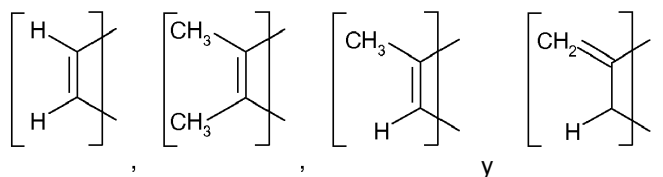


(IX)

en la que R^{25} se selecciona de los siguientes grupos:



6. Mezcla curable según las reivindicaciones 1 a 5, en la que B en la fórmula (II) se selecciona de los siguientes grupos:



7. Mezcla curable según las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente de poliimida consiste en al menos una poliimida seleccionada de 4,4'-bismaleimidodifenilmetano, bis(3-metil-5-etil-4-maleimidofenil)metano, bis(3,5-dimetil-4-maleimidofenil)metano, 4,4'-bismaleimidodifenil éter, 4,4'-bismaleimidodifenilsulfona, 3,3'-bismaleimidodifenilsulfona, bismaleimidodifenilindano, 2,4-bismaleimidotolueno, 2,6-bismaleimidotolueno, 1,3-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidobenceno, 1,4-bismaleimidobenceno, 1,2-bismaleimidoetano, 1,6-bismaleimidoheptano, 1,6-bismaleimido-(2,2,4-trimetil)hexano, 1,6-bismaleimido-(2,4,4-trimetil)hexano, 1,4-bismaleimidociclohexano, 1,3-bis(maleimidometil)ciclohexano, 1,4-bis(maleimidometil)ciclohexano, y 4,4'-bismaleimidodiciclohexilmetano.

8. Mezcla curable según las reivindicaciones 1 a 7, en la que

RM% se define como 5% en peso a 70% en peso;

RP% se define como 1% en peso a 60% en peso; y

RC% se define como 20% en peso a 80% en peso.

9. Mezcla curable según las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además

un acelerador de curado o

un inhibidor del curado.

5 10. Método para la preparación de una mezcla curable según las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la etapa de:

mezclar un componente de comonomero como se define en las reivindicaciones 1 a 4, un componente de poliimida como se define en las reivindicaciones 1 y 5 a 7, y una maleimida de fórmula (I) como se define en la reivindicación 1, a una temperatura que oscila desde 60°C hasta 180°C, para obtener una mezcla curable como una masa (resina) de bajo punto de fusión, de baja viscosidad.

10 11. Método para la preparación de una mezcla curable según las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas de:

disolver un componente de comonomero como se define en las reivindicaciones 1 a 4, un componente de poliimida como se define en las reivindicaciones 1 y 5 a 7, y una maleimida de fórmula (I) como se define en la reivindicación 1, en un disolvente, y

15 separar el disolvente para obtener una mezcla curable como una masa (resina) libre de disolvente, de bajo punto de fusión, de baja viscosidad.

12. Método según la reivindicación 11, en el que el disolvente es 1,3-dioxolano, o un disolvente que contiene 1,3-dioxolano.

13. Método para la preparación de un prepolímero curable, que comprende la etapa de:

20 mantener una mezcla curable como se define en las reivindicaciones 1 a 9 a una temperatura que oscila de 25°C a 280°C, durante un tiempo suficiente para obtener un prepolímero, que es todavía conformable con la aplicación de calor y/o presión.

14. Prepolímero curable obtenible según el método de la reivindicación 13.

15. Método para la preparación de un polímero reticulado, que comprende la etapa de:

25 calentar una mezcla curable como se define en las reivindicaciones 1 a 9, o un prepolímero curable como se define en la reivindicación 14, hasta una temperatura que oscila de 70°C a 280°C, durante un tiempo suficiente para completar el curado.

16. Polímero reticulado obtenible mediante el método de la reivindicación 15.

17. Método para la preparación de un material compuesto, que comprende las etapas de:

30 aplicar o mezclar una mezcla curable en forma de una resina estable en fundido y de baja viscosidad obtenible según el método de la reivindicación 10 u 11, o un prepolímero según la reivindicación 14, sobre o con un refuerzo fibroso o en partículas (carga);

y curar subsiguientemente.

18. Material compuesto obtenible según el método de la reivindicación 17.

35 19. Uso de una mezcla curable según las reivindicaciones 1 a 9, para la preparación de un prepolímero o un polímero reticulado.