

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 495**

51 Int. Cl.:

C08G 73/06 (2006.01)

C07D 265/16 (2006.01)

C08K 5/357 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2014 PCT/US2014/068068**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15094635**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2014 E 14816039 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3083760**

54 Título: **Benzoxazinas multifuncionales y materiales compuestos que las incorporan**

30 Prioridad:

20.12.2013 GB 201322758

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

26.01.2018

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)
5 Garret Mountain Plaza
Woodland Park, NJ 07424, US**

72 Inventor/es:

**WARD, STEVEN RICHARD y
CROSS, PAUL MARK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 651 495 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

Benzoxazinas multifuncionales y materiales compuestos que las incorporan

ANTECEDENTES

5 El uso de benzoxazinas (BOX) ofrece un cierto número de ventajas en comparación con otras resinas termoendurecibles que incluyen una vida útil relativamente larga, una flexibilidad de diseño molecular, un bajo costo, una alta temperatura de transición vítrea (T_g), un alto módulo, viscosidades relativamente bajas, buenas propiedades ignífugas, baja absorción de la humedad, ningún subproducto liberado durante el curado y muy baja contracción tras el curado. Además, las benzoxazinas son capaces de autocurarse tras el calentamiento; es decir, no hay necesidad de un agente de curado adicional. Esta combinación de propiedades significa que las benzoxazinas son potencialmente atractivas para su uso en aplicaciones aeroespaciales.

10 El uso comercial de matrices de benzoxazinas puras en materiales compuestos de alto rendimiento no está actualmente bien establecido. Están disponibles varios sistemas comerciales de sistemas híbridos de benzoxazina (habitualmente benzoxazina-epoxi), pero el epoxi niega algunos de los beneficios aportados por las benzoxazinas. El endurecimiento de los sistemas de benzoxazina sólo se limitó al uso de cauchos, monómeros de benzoxazina modificados y termoplásticos de bajo rendimiento, pero estos también reducen las propiedades beneficiosas de las benzoxazinas, especialmente el módulo de flexión y tracción.

SUMARIO

20 En esta memoria se describen mezclas de benzoxazinas multifuncionales, composiciones curables que contienen tales mezclas, resinas de matriz curadas derivadas de las mismas y materiales compuestos que contienen las mezclas. Las mezclas y las composiciones curables se basan en la combinación de un componente de benzoxazina difuncional y un componente de benzoxazina multifuncional con funcionalidad mayor que 2, particularmente, benzoxazinas con una funcionalidad media de 2,1 a 3.

Resinas de matriz curadas y materiales compuestos curados que contienen mezclas de benzoxazinas difuncionales y multifuncionales exhiben un retraso significativo en la velocidad de absorción de disolventes orgánicos.

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se sabe que las resinas de benzoxazina son muy resistentes a la absorción de agua, que comúnmente alcanzan <2% en la saturación. Este beneficio les permite tener un bajo diferencial entre su T_g seca (más alta) y su T_g húmeda (más baja), lo que significa que su temperatura de uso puede ser mayor que, por ejemplo, resinas epoxídicas o híbridos de benzoxazina-epoxi con una T_g seca equiparable.

30 Se sabe que las benzoxazinas tienen una resistencia a los disolventes extremadamente buena, con informes de que la absorción de MEK a temperatura ambiente es < 0,2% después de un empapamiento con MEK durante 7 meses. Ensayos de resistencia de MEK son críticos, ya que son utilizadas por la mayoría de los fabricantes de compuestos aeroespaciales como parte de sus criterios de diseño. Sorprendentemente, se ha encontrado que, al hervir MEK, la absorción en una benzoxazina pura podría ser > 23% en solo 16 h. Este no fue el caso de un sistema híbrido de benzoxazina-epoxi, que absorbió aproximadamente el 2,5% después de 190 h.

40 Aunque los sistemas híbridos de benzoxazina-epoxi tienen un buen equilibrio de propiedades, no poseen el módulo de flexión extremadamente alto de los sistemas puros de benzoxazina (es decir, 100% de benzoxazina). Este descubrimiento ofrece el potencial de utilizar sistemas puros de resina de benzoxazina en materiales compuestos aeroespaciales al mitigar un posible fallo de la resina. Una estrategia alternativa para abordar este fallo podría haber sido formular un componente más hidrófilo en la formulación. Sin embargo, el riesgo habría sido una absorción perjudicial en la absorción de agua. Un beneficio importante del enfoque adoptado se refleja en el hecho de que hay un efecto muy leve en la absorción de agua en estas benzoxazinas puras. El nivel de captación aumenta con la adición de 30% de benzoxazina multifuncional, pero aún permanece por debajo del 1,6% en equilibrio.

45 Se ha descubierto que puede lograrse una absorción de disolvente reducida para una resina curada a base de benzoxazinas cuando la composición de resina contiene una mezcla de (A) un componente de benzoxazina difuncional y (B) un componente de benzoxazina multifuncional con una funcionalidad media de > 2, particularmente, benzoxazinas con una funcionalidad media de aproximadamente 2,1 hasta aproximadamente 3. Se ha encontrado que el retardo en la absorción de disolvente (p. ej., MEK) es significativo en comparación con la misma resina de benzoxazina curada sin componente (B).

En una mezcla de benzoxazina, el componente de benzoxazina multifuncional puede estar presente en una cantidad de hasta 30% en peso, basado en el peso total de la mezcla de benzoxazinas. De acuerdo con una realización, la relación ponderal del componente de benzoxazina multifuncional (B) al componente de benzoxazina difuncional (A) puede estar en el intervalo de 1:99 a 30:70.

- 5 Las benzoxazinas multifuncionales (o polibenzoxazinas), tal como se describen en esta memoria, se refieren a compuestos de benzoxazina polimerizables con al menos dos restos de oxazina en el compuesto, lo que permite la formación de reticulaciones. Más específicamente, la benzoxazina difuncional contiene dos restos oxazina, y la benzoxazina tri-funcional contiene tres restos oxazina. Pueden formarse mezclas de benzoxazinas con funcionalidades medias no enteras (p. ej., 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, etc.) como consecuencia de una reacción incompleta durante la síntesis o apertura del anillo de moléculas funcionales enteras o a través de moléculas de mezcla con funcionalidades enteras. Por ejemplo, una combinación de moléculas con dos restos oxazina y moléculas con tres restos oxazina proporcionaría un componente de benzoxazina con una funcionalidad media de entre 2 y 3. Los compuestos de benzoxazina multifuncionales en las mezclas incluyen monómeros y oligómeros multifuncionales que se pueden polimerizar mediante curado para forma una resina termoendurecible.
- 10
- 15 Tras el curado, los compuestos de benzoxazina multifuncionales se polimerizan fácilmente mediante polimerización con apertura de anillo. Habitualmente, una polimerización de este tipo se inicia catiónicamente (utilizando iniciadores catiónicos) o térmicamente.

Las resinas de matriz curadas que resultan de curar mezclas de benzoxazinas di-funcionales y multifuncionales con una funcionalidad media superior a 2 ($o > 2$) presentan un retraso en la tasa de absorción de disolventes orgánicos, p. ej., metil-etil-cetona (MEK).

20

El disolvente en el contexto de la absorción de disolventes incluye disolventes orgánicos tales como MEK. Se esperaría que este efecto se observara en mayor o menor medida en los sistemas híbridos de benzoxazinas (p. ej., sistemas de benzoxazina-epoxi). El sistema ordenado o puro (100%) de benzoxazina en este contexto se refiere a una composición a base de benzoxazinas que está desprovista de cualquier otra resina curable/termoendurecible tal como epoxi, éster de cianato, BMI y resinas fenólicas / de fenol-formaldehído, pero puede incluir catalizadores/iniciadores, agentes endurecedores o aditivos funcionales. Ejemplos de aditivos funcionales de este tipo incluyen, pero no se limitan a cargas, pigmentos de color, agentes de control de reología, agentes de pegajosidad, aditivos conductores, ignífugos, protectores de luz ultravioleta (UV) y similares. Estos aditivos pueden adoptar la forma de diversas geometrías que incluyen, pero no se limitan a, partículas, escamas, varillas y similares.

25

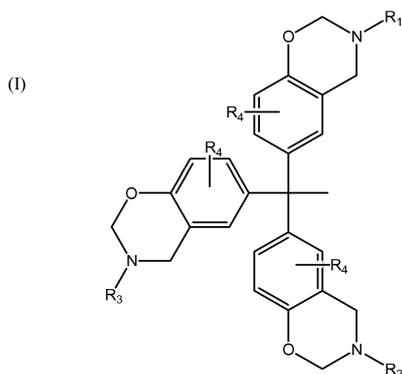
30 Cuando una o más benzoxazinas multifuncionales con una funcionalidad media > 2 se combinan con benzoxazinas di-funcionales tales como bisfenol-A benzoxazina, el efecto en la reducción de la absorción de MEK es tal que podría utilizarse a niveles tan bajos como 1% en peso, basado en el peso de la formulación de resina. En el caso de una benzoxazina multifuncional con una funcionalidad media de 2.5, su inclusión aumenta el tiempo necesario para alcanzar una absorción de 3% de MEK de aproximadamente 9 horas para bisfenol-A benzoxazina pura a 49 horas para una mezcla de 99:1 de Bis-A benzoxazina:benzoxazina multifuncional. No se esperaría que niveles de inclusión tan bajos mostraran diferencias significativas de propiedad mecánica o deterioro de la resina curada.

35

Benzoxazinas Multifuncionales con Funcionalidad > 2

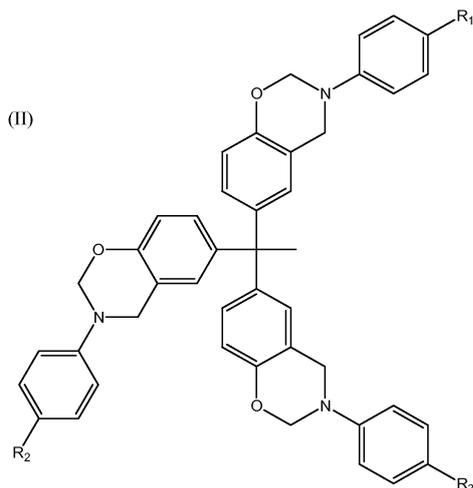
El componente de benzoxazina multifuncional comentado anteriormente incluye una o más benzoxazinas multifuncionales que tienen funcionalidad de > 2 , que incluyen benzoxazinas tri-funcionales representadas por la siguiente estructura genérica I:

40



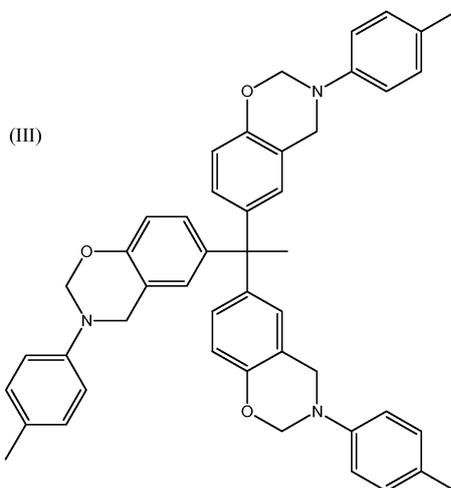
- 5 en que R_1 , R_2 y R_3 se seleccionan independientemente de alquilo (preferiblemente alquilo C_{1-8}), cicloalquilo (preferiblemente cicloalquilo C_{5-7} , particularmente cicloalquilo C_6) y arilo, en donde los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente sustituidos, por ejemplo con grupos alquilo C_{1-8} , halógeno y amina, y preferiblemente con alquilo C_{1-8} , y cuando están sustituidos, uno o más grupos sustituyentes (preferiblemente un grupo sustituyente) puede estar presente en cada uno de los grupos cicloalquilo y arilo; R_4 se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno.

De acuerdo con una realización preferida, la benzoxazina tri-funcional se representa por la siguiente estructura II:



en donde R_1 , R_2 y R_3 se seleccionan independientemente de alquilo (preferiblemente alquilo C_{1-8}).

- 10 Un ejemplo específico de una benzoxazina tri-funcional adecuada es:

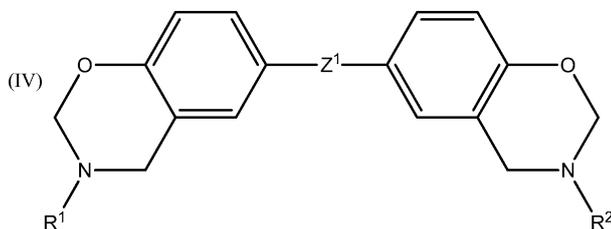


- 15 El componente de benzoxazina multifuncional con funcionalidad > 2 puede ser un producto de reacción de un fenol trihídrico (o tris-fenol), una amina aromática y formaldehído. Un tris-fenol particularmente adecuado es 1,1,1-tris (4-hidroxifenil)etano. De acuerdo con un ejemplo específico, el componente de benzoxazina multifuncional es un producto de reacción de 1,1,1-tris (4-hidroxifenil)etano, *p*-toluidina y *p*-formaldehído.

Un ejemplo adicional de benzoxazinas con funcionalidad > 2 sería una combinación de la estructura tri-funcional I, II o III anterior y una estructura similar con solo dos restos oxazina completamente cerrados, en donde el fenol final no ha reaccionado, ha reaccionado parcialmente con formaldehído o está abierto en el anillo.

Benzoxazinas Difuncionales

El componente de benzoxazina difuncional puede incluir una o más benzoxazinas representadas por la siguiente estructura IV:



en que

- 5 Z^1 se selecciona de un enlace directo, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(\text{arilo})-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, un heterociclo divalente y $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, o los dos anillos bencilo de los restos de benzoxazina pueden estar condensados; y
- R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de alquilo (preferiblemente alquilo C_{1-8}), cicloalquilo (preferiblemente cicloalquilo C_{5-7} , preferiblemente cicloalquilo C_6) y arilo, en donde los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente
- 10 sustituidos, por ejemplo con grupos alquilo C_{1-8} , halógeno y amina, y preferiblemente con alquilo C_{1-8} , y cuando están sustituidos, uno o más grupos sustituyentes (preferiblemente un grupo sustituyente) pueden estar presentes en cada uno de los grupos cicloalquilo y arilo;
- en una realización, Z^1 se selecciona de un enlace directo, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(\text{arilo})-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, un heterociclo divalente y $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, o los dos anillos de bencilo de los restos de benzoxazina pueden estar
- 15 condensados;
- R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-8} (preferiblemente alquilo C_{1-4} , y preferiblemente metilo), y alquilo halogenado (en donde el halógeno es típicamente cloro o flúor (preferiblemente flúor) y en donde el alquilo halogenado es preferiblemente CF_3); y
- x e y son independientemente 0 o 1;
- 20 en que Z^1 se selecciona de un heterociclo divalente, es preferiblemente 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona, es decir, en donde el compuesto de fórmula (III) se deriva de fenoltaleína;
- en donde Z^1 se selecciona de $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, entonces la cadena que une los dos grupos benzoxazina puede comprender, además, uno o más grupos arileno y/o uno o más grupos $-C(R^7)(R^8)-$, en donde R^7 y R^8 se seleccionan independientemente de los grupos definidos anteriormente en esta memoria para R^3 .
- 25 En una realización preferida, el grupo arileno es fenileno. En una realización, los grupos unidos al grupo fenileno pueden configurarse en posiciones para o meta relativas entre sí. En una realización preferida, el grupo arilo es fenilo.

El grupo Z_1 puede ser lineal o no lineal, y es típicamente lineal. El grupo Z_1 está unido preferiblemente al grupo bencilo de cada uno de los restos de benzoxazina en la posición para con respecto al átomo de oxígeno de los

30 restos benzoxazina, tal como se muestra en la fórmula (I), y ésta es la configuración isomérica preferida. Sin embargo, el grupo Z_1 también puede estar unido a cualquiera de las posiciones meta o a la posición orto, en uno o ambos de los grupos bencilo en el compuesto de bis-benzoxazina. Por lo tanto, el grupo Z_1 puede estar unido a los anillos de bencilo en una configuración para/para; para/meta; para/orto, meta/meta u orto/meta. En una realización, el componente de resina de benzoxazina difuncional comprende una mezcla de isómeros, preferiblemente en donde

35 la porción principal de la mezcla es el isómero para/para mostrado en la estructura IV, y preferiblemente ésta está presente en al menos 75% en moles, preferiblemente al menos 90% en moles, y preferiblemente al menos 99% en moles de la mezcla isomérica total.

En una realización preferida, la benzoxazina difuncional se selecciona de compuestos en los que Z^1 se selecciona de $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$ y 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona, es decir, derivados de benzoxazina de bisfenol A, bisfenol F y fenoltaleína.

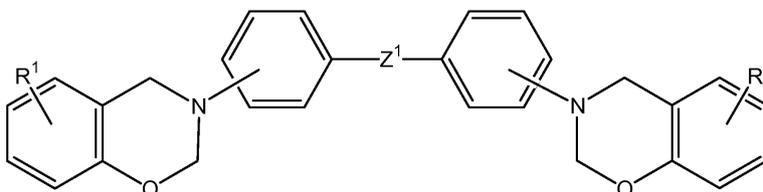
40

En otra realización, la benzoxazina difuncional se selecciona de compuestos en donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de arilo, preferiblemente fenilo. En una realización, el grupo arilo puede estar sustituido, preferiblemente en donde el o los sustituyentes se seleccionan de alquilo C_{1-8} , y preferiblemente en donde hay un

45 único sustituyente presente en al menos un grupo arilo. Alquilo C_{1-8} incluye cadenas de alquilo lineales y ramificadas. Preferiblemente, R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de arilo no sustituido, preferiblemente fenilo no sustituido.

El anillo de bencilo en cada uno de los grupos de benzoxazina de los compuestos de benzoxazina di-funcionales definidos en esta memoria puede estar independientemente sustituido en cualquiera de las tres posiciones disponibles de cada anillo, y típicamente cualquier sustituyente opcional está presente en la posición orto a la posición de unión del grupo Z^1 . Preferiblemente, sin embargo, el anillo de bencilo permanece sin sustituir.

5 Una estructura alternativa V para las benzoxazinas difuncionales se representa a continuación:



en que

- Z^1 se selecciona de un enlace directo, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(\text{arilo})-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, un heterociclo divalente y $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, o los dos anillos de bencilo pueden estar condensados; y
- 10 R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo (preferiblemente alquilo C_{1-8}), cicloalquilo (preferiblemente cicloalquilo C_{5-7} , preferiblemente cicloalquilo C_6) y arilo, en donde los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente sustituidos, por ejemplo con grupos alquilo C_{1-8} , halógeno y amina, y preferiblemente con alquilo C_{1-8} , y cuando están sustituidos, uno o más grupos sustituyentes (preferiblemente un grupo sustituyente) pueden estar presentes en cada uno de los grupos cicloalquilo y arilo;
- 15 en una realización, Z^1 se selecciona de un enlace directo, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(\text{arilo})-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, un heterociclo divalente y $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, o los dos anillos de bencilo pueden estar condensados; R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-8} (preferiblemente alquilo C_{1-4} , y preferiblemente metilo), y alquilo halogenado (en donde el halógeno es típicamente cloro o flúor (preferiblemente flúor) y en donde el alquilo halogenado es preferiblemente CF_3); y x e y son independientemente 0 o 1;
- 20 en que Z^1 se selecciona de un heterociclo divalente, es preferiblemente 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona, es decir, en donde el compuesto de fórmula (VII) se deriva de fenolftaleína;
- en donde Z^1 se selecciona de $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, entonces la cadena que une los dos grupos benzoxazina puede comprender, además, uno o más grupos arileno y/o uno o más grupos $-C(R^7)(R^8)-$, en donde R^7 y R^8 se seleccionan independientemente de los grupos definidos anteriormente en esta memoria para R^3 .
- 25 En una realización preferida, el grupo arileno es fenileno. En una realización, los grupos unidos al grupo fenileno pueden configurarse en posiciones para o meta relativas entre sí. En una realización preferida, el grupo arilo es fenilo.
- El grupo Z_1 puede ser lineal o no lineal, y es típicamente lineal. El grupo Z_1 puede estar unido en las posiciones meta, las posiciones orto, en uno o ambos de los grupos bencilo en el compuesto de bis-benzoxazina. Por lo tanto,
- 30 el grupo Z_1 puede estar unido a los anillos de bencilo en una configuración para/para; para/meta; para/orto, meta/meta u orto/meta. En una realización, el componente de resina de benzoxazina difuncional (A) comprende una mezcla de isómeros, preferiblemente en donde la porción principal de la mezcla es el isómero para/para mostrado en la estructura IV, y preferiblemente ésta está presente en al menos 75% en moles, preferiblemente al menos 90% en moles, y preferiblemente al menos 99% en moles de la mezcla isomérica total.
- 35 En una realización preferida, la benzoxazina di-funcional se selecciona de compuestos en los que Z^1 se selecciona de $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$ y 3,3-isobenzofuran-1(3H)-ona.

En otra realización, la benzoxazina difuncional se selecciona de compuestos en donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de arilo, preferiblemente fenilo. En una realización, el grupo arilo puede estar sustituido, preferiblemente en donde el o los sustituyentes se seleccionan de alquilo C_{1-8} , y preferiblemente en donde hay un único sustituyente presente en al menos un grupo arilo. Alquilo C_{1-8} incluye cadenas de alquilo lineales y ramificadas. Preferiblemente, R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de arilo no sustituido, preferiblemente fenilo no sustituido.

40

El anillo de bencilo en los compuestos de benzoxazina di-funcionales definidos en esta memoria puede estar independientemente sustituido en cualquiera de las tres posiciones disponibles de cada anillo, y típicamente

cualquier sustituyente opcional está presente en la posición orto a la posición de unión del grupo Z¹. Preferiblemente, sin embargo, el anillo de bencilo permanece sin sustituir.

Composiciones Curables y su Aplicación

5 La mezcla de benzoxazinas descrita anteriormente puede combinarse con componentes adicionales tales como catalizadores y agentes endurecedores para formar una composición curable adecuada para la fabricación de películas resinosas (p. ej., películas adhesivas, películas de superficie) o materiales compuestos reforzados con fibras (p. ej., materiales preimpregnados). La composición curable es un sistema puro o 100% de benzoxazina que está desprovisto de cualquier otra u otras resinas curables/termoendurecibles tales como epoxi, éster de cianato, BMI y resinas fenólicas/de fenol-formaldehído. Se prefiere que la cantidad total de todos los compuestos de benzoxazina polimerizables en la composición curable sea mayor que 80%, preferiblemente 85% en peso, basado en el peso total de la composición curable.

Tal como se utiliza en esta memoria, una "composición curable" se refiere a una composición antes del curado y una "resina de matriz curada" se refiere a una resina curada producida a partir del curado de la composición curable.

15 La adición de catalizadores es opcional, pero el uso de estos puede aumentar la velocidad de curado y/o reducir las temperaturas de curado. Catalizadores adecuados para la composición basada en benzoxazina incluyen, pero no se limitan a ácidos de Lewis, tales como fenoles y derivados de los mismos, ácidos fuertes tales como ácidos alquilénicos, tosilato de metilo, ésteres de cianato, ácido p-toluenosulfónico, 2-etil-4-metilimidazol (EMI), 2,4-di-terc.-butilfenol, BF₃O(Et)₂, ácido adípico, ácidos orgánicos, pentacloruro de fósforo (PCl₅).

20 Se pueden añadir agentes de endurecimiento (o endurecedores) para producir una resina de matriz endurecida adecuada para materiales compuestos de alta resistencia, como los que se utilizan en aplicaciones aeroespaciales. Agentes de endurecimiento adecuados incluyen, pero no se limitan a agentes de endurecimiento termoplásticos tales como polietersulfona (PES), co-polímero de PES y polieteretersulfona (PEES), elastómeros, incluyendo cauchos líquidos que tienen grupos reactivos, agentes de endurecimiento en partículas tales como partículas termoplásticas, perlas de vidrio, partículas de caucho y partículas de caucho con núcleo-envolvente.

25 Aditivos funcionales también se pueden incluir en la composición curable para influir en una o más de las propiedades mecánicas, reológicas, eléctricas, ópticas, químicas, de ignifugación y/o térmicas de la composición de resina curada o sin curar. Ejemplos de dichos aditivos funcionales incluyen, pero no se limitan a cargas, pigmentos de color, agentes de control de reología, agentes de pegajosidad, aditivos conductores, ignífugos, protectores de luz ultravioleta (UV) y similares. Estos aditivos pueden adoptar la forma de diversas geometrías que incluyen, pero no se limitan a, partículas, escamas, varillas y similares.

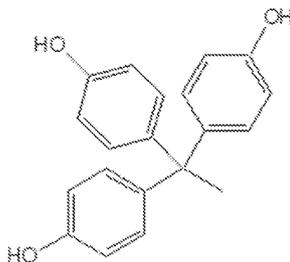
30 Si está presente, la cantidad total de otros aditivos, incluidos catalizadores, endurecedor(es) y aditivo(s) funcional(es) es de hasta 15% en peso basado en el peso total de la composición.

35 La composición curable tal como se comentó anteriormente se puede combinar con fibras de refuerzo para formar un material compuesto o estructura. Las fibras de refuerzo pueden adoptar la forma de monocristales, fibras cortas, fibras continuas, filamentos, hilos, haces, hojas, capas y combinaciones de los mismos. Las fibras continuas pueden adoptar, además, cualquiera de las configuraciones unidireccionales, multi-direccionales, no tejidas, tejidas, tricotadas, cosidas, enrolladas y trenzadas, así como estructuras de estera de remolino, estera de fieltro y fibra cortada. La composición de las fibras se puede variar para lograr las propiedades requeridas para la estructura compuesta final. Materiales de fibra a modo de ejemplo pueden incluir, pero no se limitan a vidrio, carbono, grafito, aramida, cuarzo, polietileno, poliéster, poli-p-fenilen-benzobisoxazol (PBO), boro, poliamida, grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio, y combinaciones de los mismos.

45 Para formar materiales compuestos, las fibras de refuerzo se impregnan o infunden con la composición curable utilizando técnicas de procesamiento convencionales tales como, pero no limitadas a preimpregnación e infusión de resina. Después de la impregnación/infusión de resina, el curado puede llevarse a cabo a temperatura elevada hasta 230°C, preferiblemente en el intervalo de 160°C a 230°C, más preferiblemente a aproximadamente 170°C-230°C, y con el uso de presión elevada para restringir los efectos de deformación de los gases de escape, o para restringir la formación de huecos, adecuadamente a una presión de hasta 10 bares, preferiblemente en el intervalo de 3 a 7 bares absolutos. La temperatura de curado puede alcanzarse calentando hasta 5°C/min, por ejemplo 2°C a 3°C/min y se mantiene durante el período requerido de hasta 9 horas, preferiblemente hasta 6 horas, por ejemplo 3 a 4 horas. La presión se libera y la temperatura se reduce al enfriar a una temperatura de hasta 5°C/min, por ejemplo hasta 3°C/min. El post-curado a temperaturas en el intervalo de 190°C a 230°C se puede realizar a presión atmosférica, empleando tasas de calentamiento adecuadas para mejorar la temperatura de transición vítrea (T_g) del producto.

EJEMPLOS

Se describen los procedimientos de síntesis para benzoxazinas basadas en 1,1,1-tris (4-hidroxifenil)etano, que se representa mediante la siguiente estructura química:

5 Procedimientos de síntesis

1. Benzoxazina multifuncional - Método A

Se combinaron 1,1,1-tris (4-hidroxifenil)etano (60,00 g, 0,20 mol), *p*-formaldehído (36,04 g, 1,2 mol) y *p*-toluidina (64,29 g, 0,60 mol) en un recipiente con DMSO (150 cm³) y se colocaron en un baño de aceite a 85°C, equipado con agitación superior. Después de 1 hora, la temperatura se elevó a 130°C durante 3 horas más. La masa fundida bruta se vertió directamente en IPA frío (600 cm³ a -78,5°C) y se agitó durante 30 minutos antes de ser filtrada y triturada. El polvo se lavó luego en agua (600 cm³) durante 30 minutos, se filtró y se trituró y luego se volvió a lavar en IPA frío. Siguió un lavado de NaOH (250 cm³, 0,10 mol dm⁻³) a 70°C durante 20 minutos. Después, el sólido se maceró con un aparato Silverson L5M en agua tibia (3,5 dm³) durante 40 minutos y se secó en filtro. Esta maceración se repitió tres veces. El producto final se secó *en vacío* a 40°C. El rendimiento fue de alrededor de 120 g (0,17 mol), 88%.

Este procedimiento de síntesis dio una mezcla molecular que tiene una funcionalidad de benzoxazina media de ~ 2.5 (definiéndose la funcionalidad como el número medio de anillos de benzoxazina por molécula).

2. Benzoxazina multifuncional - Método B

1,1,1-tris (4-hidroxifenil)etano (60,00 g, 0,20 mol), *p*-formaldehído (37,2 g, 1,24 mol) y *p*-toluidina (66,00 g, 0,616 mol) se combinaron en un recipiente y se colocaron en un baño de aceite. El recipiente estaba equipado con agitación superior y el baño de aceite se calentó a 85°C. Alrededor de esta temperatura se produce una reacción exotérmica. La temperatura del baño de aceite se elevó a 110°C y se mantuvo durante 30 minutos. La temperatura se ajustó luego a 130°C y una vez que la temperatura interna de la resina alcanzó 110°C se inició un cronómetro de 30 minutos. Después de transcurridos los 30 minutos, la mezcla fundida se vertió sobre papel de liberación y se dejó enfriar. El sólido se trituró después hasta convertirse en un polvo fino. El polvo se lavó dos veces en disolución de NaOH (700 cm³, 1 mol dm⁻³) a 70°C. El sólido se lavó con porciones de 700 cm³ de agua destilada a 70°C hasta que el agua tenía un pH de 7. El sólido se filtró luego y se secó *en vacío* a 40°C. El rendimiento es de aproximadamente 120 g (0.17 mol), 88%. Este procedimiento de síntesis dio una molécula que tiene una funcionalidad de benzoxazina media de ~ 3.

30 3. Preparación de Mezcla de una Bis-A Benzoxazina: Benzoxazina multifuncional 70:30

Se añadió Bis-A benzoxazina (84 g) a benzoxazina multifuncional (36 g) y luego se colocó en un baño de aceite a 140°C. Las benzoxazinas se agitaron a través de un agitador de aire en la parte superior. Una vez fundida, la resina se agitó durante 30 minutos. Después de la mezcladura, se colocaron 10 - 12 g de material en una placa de aluminio de 60 mm de diámetro y/o 85 - 90 g se colocaron en un molde de acero de 6" x 4" (para hacer placas para pruebas mecánicas y de módulo de flexión). La desgasificación tuvo lugar en un horno de vacío Thermo-Scientific durante aproximadamente 3 horas a 120°C, dependiendo de la viscosidad del sistema y la fuerza de vacío.

4. Ciclo de curado estándar para benzoxazinas

Todas las muestras de benzoxazina se curaron utilizando una versión modificada del ciclo de curado recomendado por Huntsman: la temperatura de partida era de 25°C si las resinas se curaban del frío, o de 100°C si el curado se completaba el mismo día que la desgasificación. Temperatura de partida -180°C a 1°C min⁻¹, mantenida durante 2 h, 180°C a 200°C a 1°C min⁻¹, mantenida durante 2 h, 200°C a 25°C a 2°C min⁻¹.

Se preparó un cierto número de benzoxazina diferentes de acuerdo con el % en peso que se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Bis-A Benzoxazina: Benzoxazina Multifuncional

% Bis-A BOX	% BOX Multifuncional
100	0
95	5
90	10
80	20
70	30

5 La **FIG. 1** muestra la absorción de MEK en MEK a reflujo de las mezclas multifuncionales de benzoxazina y Bis-A benzoxazina. A menos que se indique lo contrario, todos los datos de absorción y densidad del disolvente de mezclas que utilizan benzoxazina multifuncional se prepararon mediante el método A. El término "BOX" en las Tablas y figuras descritas en esta memoria es una abreviatura para benzoxazina.

10 Las muestras de resina para la prueba de absorción de MEK tenían ~40 mm de largo, 4 mm de profundidad y 1.6 mm de espesor. Las muestras se sometieron a reflujo durante el día en disolvente MEK, se enfriaron a temperatura ambiente y se dejaron a temperatura ambiente durante la noche y los fines de semana. Las muestras se extrajeron, se secaron al aire y se pesaron cada mañana, luego se volvieron a colocar en la MEK y se sometieron a reflujo durante el resto del día. El gráfico en la **FIG. 1** muestra la raíz cuadrada de la cantidad de tiempo en reflujo en el eje X frente a la absorción de MEK (%) en el eje Y. Obsérvese que en la **FIG. 1** la tasa de absorción en las mezclas multifuncionales que contienen benzoxazina se reduce significativamente.

15 La traza de Bis-A benzoxazina muestra una recolección rápida de MEK en comparación con las otras muestras, pero luego muestra una pérdida de peso de la muestra después de ~36 h, esto se debe a la degradación y el agrietamiento de la muestra y a la descamación del material.

En términos de comparación, los tiempos para una absorción de MEK al 3% en mezclas de multifuncionales-Bis-A benzoxazina curadas se muestran en la Tabla 2.

20

TABLA 2

BOX pura basada en Bis-A BOX		
% BOX Multifuncional	Tiempo hasta absorción de 3% de MEK (h)	Factor de mejora
0	9	x
5	75	8
10	92	10
20	144	16
30	232	26

Obsérvese la reducción significativa en la tasa de captación de MEK incluso con la adición de solo 5% de benzoxazina multifuncional.

25 Por lo tanto, se encargaron estudios adicionales de absorción de disolvente para examinar el efecto de la adición de 1-5% de BOX multifuncional. Los datos se muestran en la **FIG. 2**.

La **FIG. 2** muestra claramente que hay una reducción en la tasa de absorción de MEK incluso en un 1% de benzoxazina multifuncional y que a medida que aumenta la cantidad de benzoxazina multifuncional en la mezcla, la absorción de MEK se ralentiza aún más.

Una comparación de una mezcla de una relación 80:20 de Bis-A-benzoxazina:benzoxazina multifuncional con la benzoxazina multifuncional sintetizada a través de la ruta A o la ruta B se muestra en la **FIG. 3**. Se puede ver de la **FIG. 3** que la benzoxazina multifuncional con una funcionalidad media de 3 es incluso más efectiva para retardar la tasa de captación de MEK que la benzoxazina multifuncional con una funcionalidad media de 2.

5 Mediciones de densidad de las mezclas de benzoxazina multifuncional:Bis A benzoxazina utilizando una técnica de desplazamiento se muestran en la **FIG. 4**. Como puede verse, cuanto mayor sea el nivel de benzoxazina multifuncional, menos denso será el material. Las mediciones de "libre volumen" de la Espectrometría de Aniquilación Temporal de Positrones (PALS) aumentan con el aumento de la benzoxazina multifuncional (véase la Tabla 3). Es sorprendente que la absorción de MEK se reduzca. Lo que esto sugiere es que el posible mecanismo por el cual funciona la benzoxazina multifuncional es retardar la expansión de la resina por la MEK. Tal expansión
10 facilitaría el ingreso de MEK.

TABLA 3

Relación Bis-A BOX: BOX Multifuncional	Temporal (ns)	Intensidad (I) (%)	Diámetro de orificio de volumen libre (nm)	Volumen (V) de orificio de volumen libre (nm ³)	Volumen Libre (I*V) (% nm ³)
100:0	1,773±0,007	15,84±.15	0,521±.0014	0,0740±.0006	1,173±0,015
95:5	1,776±0,007	16,35±.11	0,522±.0014	0,0745±.0006	1,218±0,015
90:10	1,807±0,007	15,90±.15	0,528±.0014	0,0771±.0006	1,226±0,015
80:20	1,799±0,007	16,15±.16	0,527±.0014	0,0766±.0006	1,238±0,015
70:30	1,799±0,007	15,91±.16	0,527±.0014	0,0766±.0006	1,219±0,015

15 La Tabla 3 muestra los resultados de la espectroscopia de aniquilación de positrones en muestras de las mezclas de benzoxazina. Las relaciones que se muestran son relaciones de peso. Las muestras empaquetadas una fuente débil de positrones de ²²Na, sellada en finas láminas de Kapton que detienen el 5-10% de los positrones. Los detectores gamma del espectrómetro detectaron eventos de aniquilación, esto midió la vida útil del positronio y la intensidad de la aniquilación de positronio. Esto permitió calcular el volumen libre total, el volumen libre del tamaño del orificio y el diámetro medio del orificio. Esto da una medida de la densidad y el empaquetamiento molecular.

20

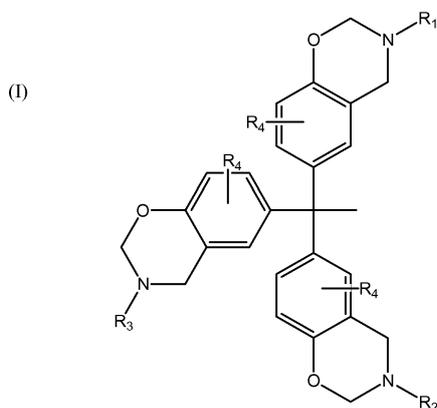
Tabla 4

Bis-A BOX: BOX Multifuncional	Funcionalidad Media de BOX multifuncional	Tg (pico Tan delta, °C)
100:0	x	182
90:10	2,5	189
90:10	3	189
80:20	2,5	194
80:20	3	191
70:30	2,5	197
70:30	3	193

La Tabla 4 muestra la T_g medida por el pico Tan delta. Obsérvese que la T_g aumenta hasta en 11°C con un 30% de benzoxazina multifuncional.

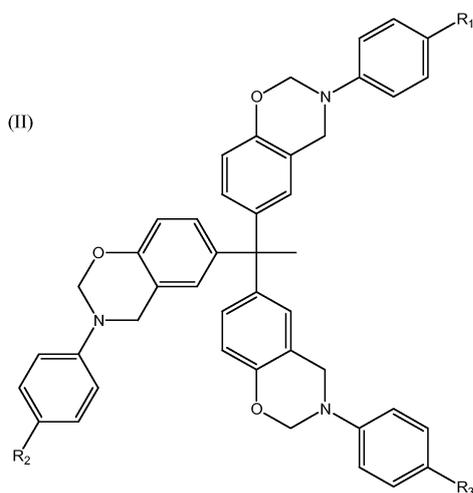
REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina curable que comprende más de 80% en peso de una mezcla de benzoxazinas, en donde la mezcla de benzoxazinas comprende: (A) un componente de benzoxazina difuncional; y (B) un componente de benzoxazina multifuncional con una funcionalidad media mayor que 2,
 5 en donde el componente (B) comprende un compuesto de benzoxazina tri-funcional representado por la siguiente estructura I:



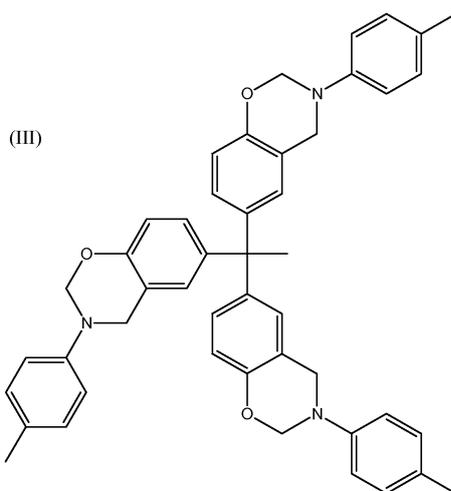
- en que R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de alquilo, cicloalquilo y arilo, en donde los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente sustituidos, y cuando están sustituidos, uno o más grupos sustituyentes pueden estar presentes en cada uno de los grupos cicloalquilo y arilo; R₄ se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, y
 10 en donde el componente (B) multifuncional está presente en una cantidad de hasta 30% en peso, basado en el peso total de la mezcla de benzoxazina en la composición.

2. La composición de resina curable de la reivindicación 1, en donde el componente (B) comprende un compuesto de benzoxazina tri-funcional representado por la siguiente estructura II:



en donde R₁, R₂ y R₃ son alquilo, preferiblemente seleccionados independientemente de alquilo C₁₋₈.

3. La composición de resina curable de la reivindicación 2, en donde el componente (B) comprende un compuesto de benzoxazina tri-funcional representado por la siguiente estructura III:



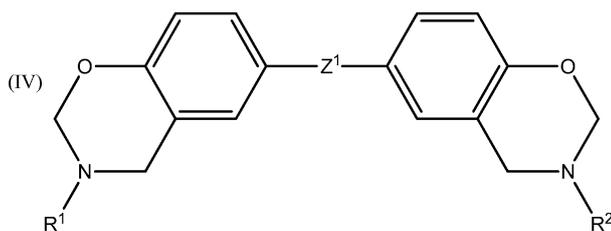
en donde el componente (B) es preferiblemente un producto de reacción de 1,1,1-tris (4-hidroxifenil)etano, *p*-toluidina y *p*-formaldehído, más preferiblemente que comprende una mezcla de estructura III y una estructura similar con sólo dos restos oxazina cerrados por completo.

5 4. La composición de resina curable de cualquier reivindicación precedente, en donde la relación ponderal del componente de benzoxazina multifuncional (B) al componente de benzoxazina difuncional (A) está en el intervalo de 1:99 a 30:70.

10 5. La composición de resina curable de la reivindicación 1, en donde el componente (B) es un producto de reacción de un fenol trihídrico, una amina aromática y formaldehído, y comprende una combinación de estructura I y una estructura similar con solo dos restos oxazina completamente cerrados.

6. La composición de resina curable de la reivindicación 2, en donde el componente (B) es un producto de reacción de un fenol trihídrico, una amina aromática y formaldehído, y comprende una combinación de estructura II y una estructura similar con solo dos restos oxazina completamente cerrados.

15 7. La composición de resina curable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la benzoxazina difuncional se representa por la siguiente estructura (IV):



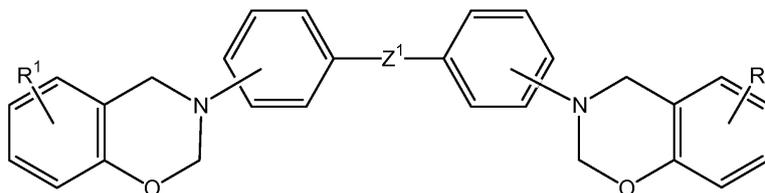
en que:

20 Z^1 se selecciona de un enlace directo, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(\text{arilo})-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, un heterociclo divalente y $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, o los dos anillos bencilo de los restos de benzoxazina pueden estar condensados; y

R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de alquilo, cicloalquilo y arilo, en donde los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de: grupos alquilo C_{1-8} , halógeno y amina, y cuando están sustituidos, uno o más grupos sustituyentes pueden estar presentes en cada uno de los grupos cicloalquilo y arilo;

25 R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-8} y alquilo halogenado; y x e y son independientemente 0 o 1.

8. La composición de resina curable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la benzoxazina difuncional se representa por la siguiente estructura V:



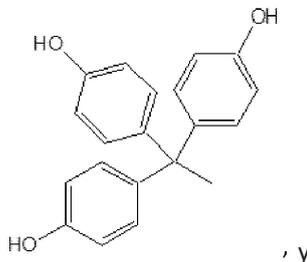
en que:

- 5 Z^1 se selecciona de un enlace directo, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(\text{arilo})-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, un heterociclo divalente y $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, o los dos anillos bencilo de los restos de benzoxazina pueden estar condensados; y
- 10 R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo, en donde los grupos cicloalquilo y arilo están opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de: grupos alquilo C_{1-8} , halógeno y amina, y cuando están sustituidos, uno o más grupos sustituyentes pueden estar presentes en cada uno de los grupos cicloalquilo y arilo;
- 15 R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-8} y alquilo halogenado; y x e y son independientemente 0 o 1.

9. La composición de resina curable de cualquier reivindicación precedente, en donde la composición curable está desprovista de o contiene menos de 5% en peso, basado en el peso total de la composición, de cualquier resina termoendurecible seleccionada de epoxi, éster de cianato, bismaleimida y fenol-formaldehído.

10. Una composición de resina curable que comprende más de 80% en peso de una mezcla de benzoxazinas, en donde la mezcla de benzoxazinas comprende: (A) un componente de benzoxazina difuncional; y (B) un componente de benzoxazina multifuncional con una funcionalidad media mayor que 2 y hasta 3,

20 en donde el componente (B) es un producto de reacción de un fenol trihídrico, una amina aromática y formaldehído, y el fenol trihídrico está representado por la siguiente estructura:



el componente (B) está presente en una cantidad de hasta 30% en peso, basado en el peso total de la mezcla de benzoxazinas en la composición.

25 11. La composición de resina curable de la reivindicación 10, en donde el componente (B) es un producto de reacción de 1,1,1-tris (4-hidroxifenil)etano, *p*-toluidina y *p*-formaldehído.

12. La composición de resina curable de la reivindicación 10 u 11, en donde la relación ponderal del componente de componente (B) a componente (A) está dentro del intervalo de 1:99 a 30:70.

30 13. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde la composición curable está desprovista de o contiene menos de 5% en peso, basado en el peso total de la composición, de cualquier resina termoendurecible seleccionada de epoxi, éster de cianato, bismaleimida y fenol-formaldehído.

35 14. Un material compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas o infundidas con la composición curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde las fibras de refuerzo se seleccionan preferiblemente de fibras de carbono, fibras de vidrio y fibras de aramida, y/o preferiblemente de fibras unidireccionales, un tejido, o una preforma que comprende múltiples estratos de fibras o capas de tejido.

15. Una parte compuesta curada, producida a partir de un método que comprende: (i) impregnar o infundir fibras de refuerzo con la composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13; y (ii) curar las fibras impregnadas o infundidas.

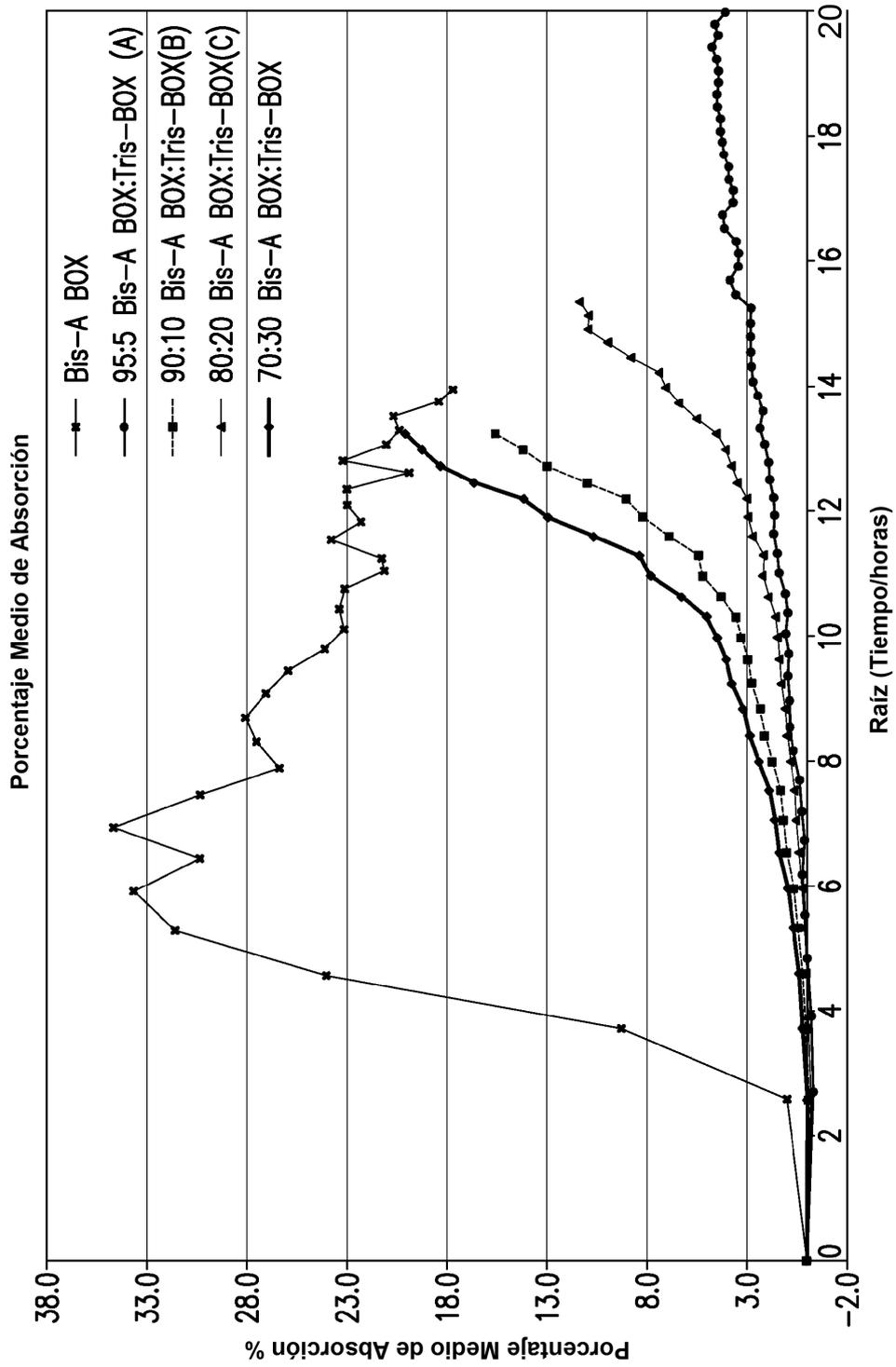


FIG.1

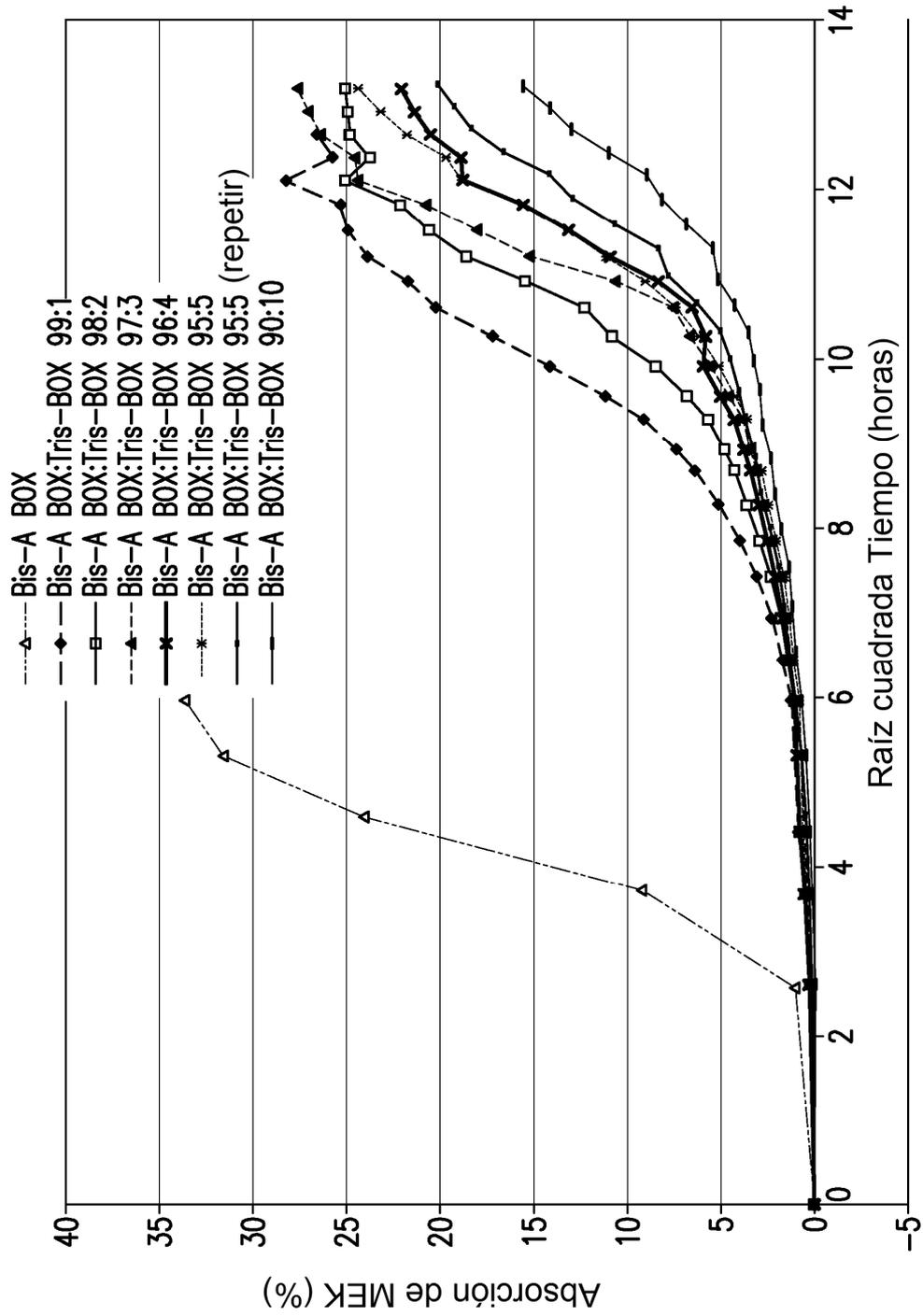


FIG.2

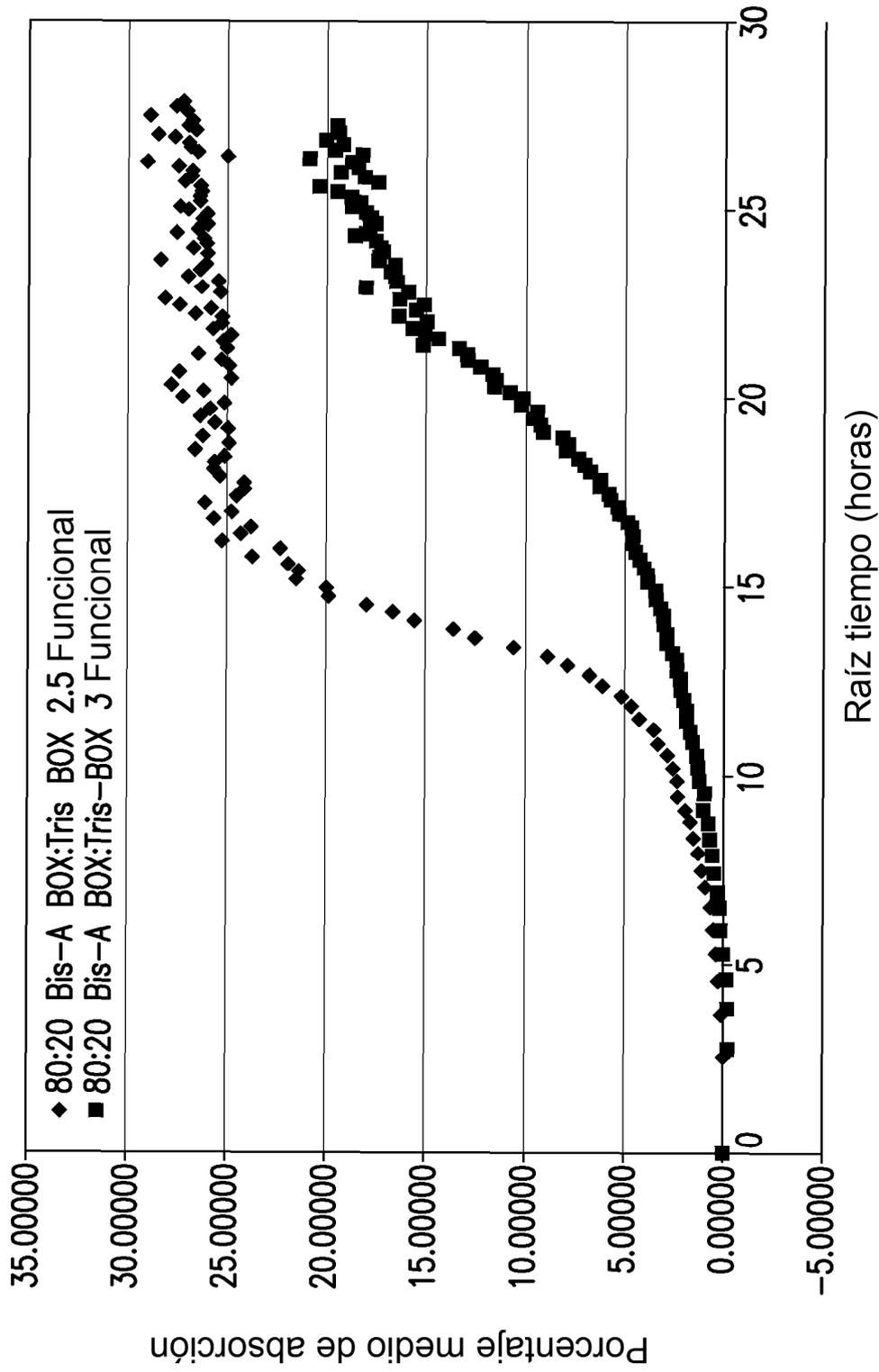


FIG.3

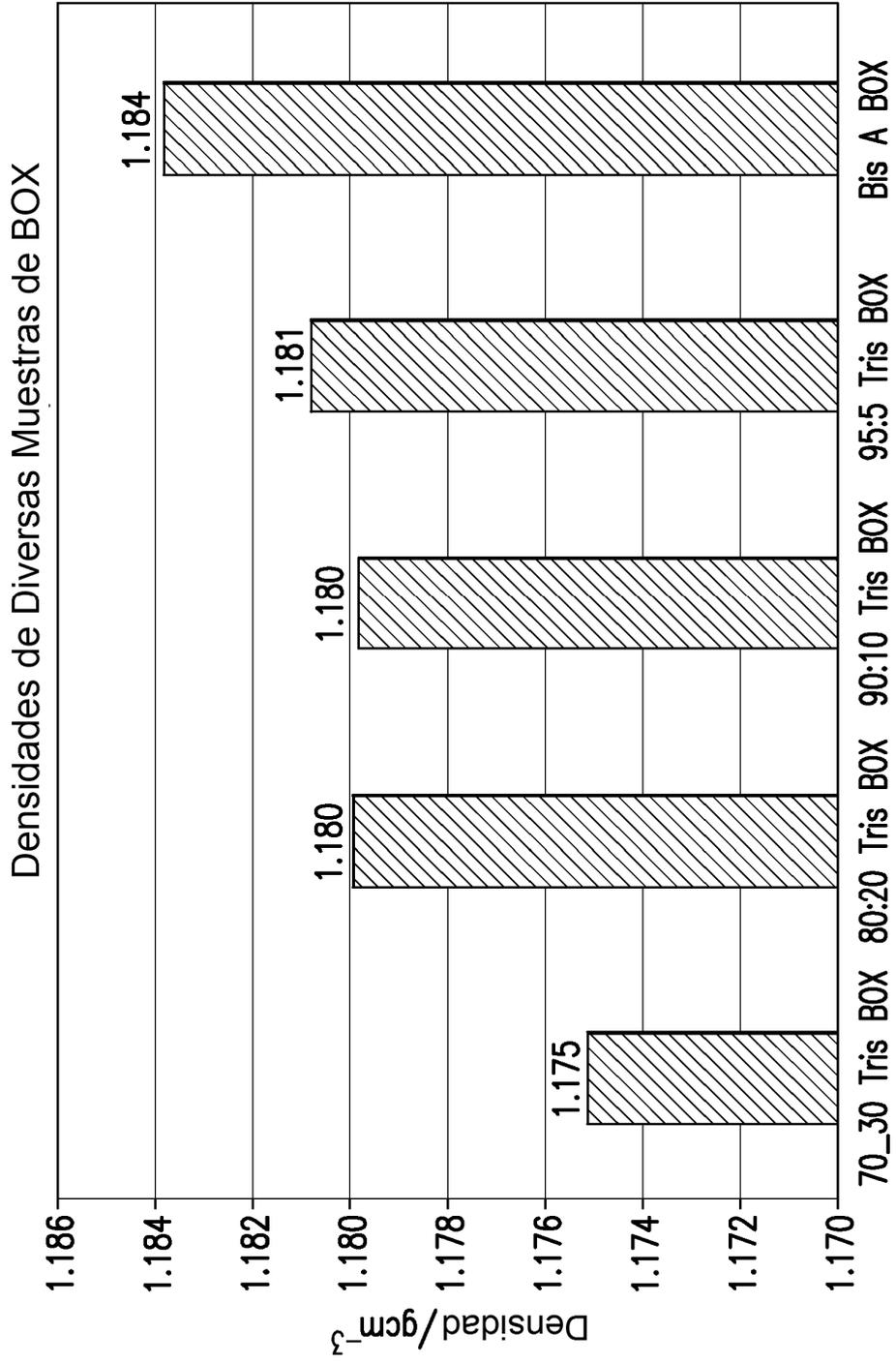


FIG.4