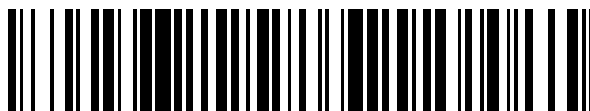


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 406**

51 Int. Cl.:

C07D 265/16 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2015 PCT/US2015/067627**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2016 WO16109406**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2015 E 15832718 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3240780**

54 Título: **Benzoxazina trifuncional y uso de la misma en composiciones de resina curables y materiales compuestos**

30 Prioridad:

29.12.2014 US 201462097276 P

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

16.10.2019

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)
504 Carnegie Center
Princeton, NJ 08540, US**

72 Inventor/es:

**GUPTA, RAM, B. y
CROSS, PAUL, MARK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 727 406 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

Benzoxazina trifuncional y uso de la misma en composiciones de resina curables y materiales compuestos

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional estadounidense n.º 62/097276, presentada el 29 de diciembre de 2014.

10 El uso de benzoxazinas (BOX) ofrece varias ventajas en comparación con otras resinas termoendurecibles tales como epoxis. Esas ventajas incluyen una vida útil de almacenamiento relativamente larga, flexibilidad de diseño molecular, bajo coste, una alta temperatura de transición vítrea (T_g), un alto módulo, viscosidades relativamente bajas, buenas propiedades de retardo de llama, una baja absorción de humedad, ningún subproducto liberado durante el curado y una contracción muy baja tras el curado. Además, las benzoxazinas pueden autocurarse tras calentamiento; es decir, no hay necesidad de un agente de curado adicional. Resinas termoendurecibles de polibenzoxazina y monómeros comprendidos en las mismas se dan a conocer en el documento CN103387791.

15 Breve descripción de los dibujos

20 La Fig. 1 es un cromatograma de LC/UV para un producto de reacción de benzoxazina sintetizado según un primer método.

La Fig. 2A es el termograma de DSC de una benzoxazina meta-trifuncional con sustituyentes de m-toluidina sintetizados según los métodos de la presente divulgación.

25 La Fig. 2B es el termograma de DSC de una benzoxazina para-trifuncional para su comparación.

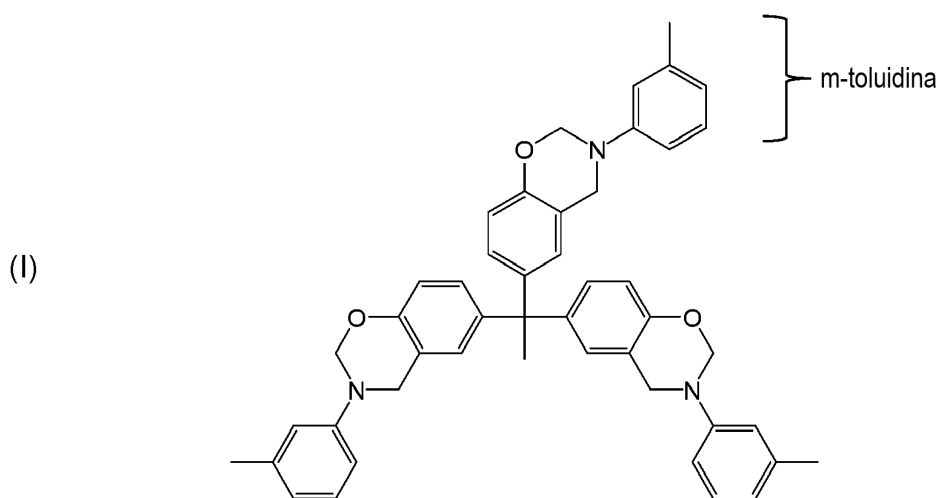
La Fig. 3 muestra los resultados de análisis termomecánico dinámico (DMTA) para muestras de benzoxazina meta-trifuncional y benzoxazina para-trifuncional curadas.

30 Las Figs. 4A y 4B muestran, respectivamente, una muestra de resina curada de benzoxazina meta-trifuncional, y la misma muestra de resina curada tras el curado posterior a 230°C durante 2,5 h.

Descripción detallada

35 La presente divulgación se refiere a un monómero de benzoxazina trifuncional *meta*-sustituida, a una composición de producto de reacción que contiene el monómero de benzoxazina trifuncional *meta*-sustituida como componente principal, y al uso de la misma en composiciones de resina curables y materiales compuestos.

40 El monómero de benzoxazina trifuncional sustituida de la presente divulgación contiene tres anillos de benzoxazina, que contienen cada uno un sustituyente de *meta*-toluidina (o m-toluidina), y está representado mediante la siguiente estructura I:



Tris-BOX con m-toluidina

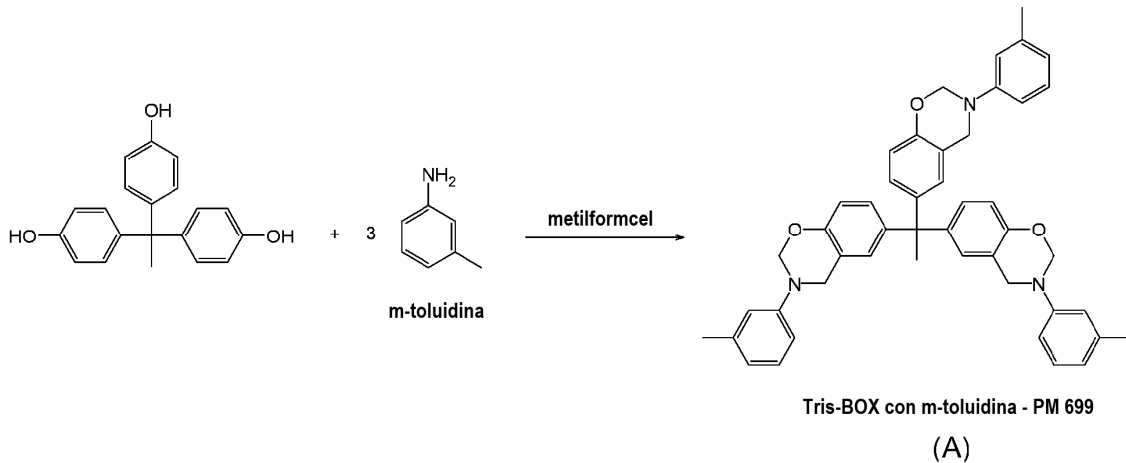
45 Obsérvese que la posición del grupo metilo (CH_3) está unida al anillo de toluidina en la posición *meta* en relación con N. Este monómero de benzoxazina tiene un peso molecular (PM) de 699 determinado mediante cromatografía de

líquidos-espectrometría de masas (LCMS) usando la técnica de ionización por electrospray. El nombre químico del monómero de benzoxazina trifuncional mencionado anteriormente es 6,6',6"-etano-1,1,1-triiltris (3-(3-metilfenil)-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (también denominada en el presente documento "m-tris-benzoxazina").

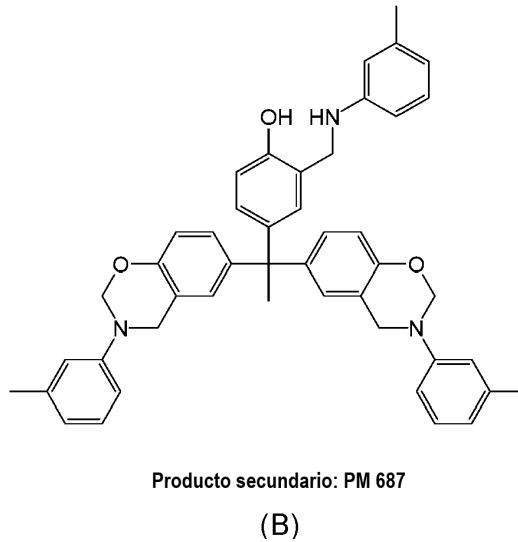
- 5 La síntesis de los monómeros de m-tris-benzoxazina puede llevarse a cabo según uno de los siguientes esquemas de reacción.

Esquema 1

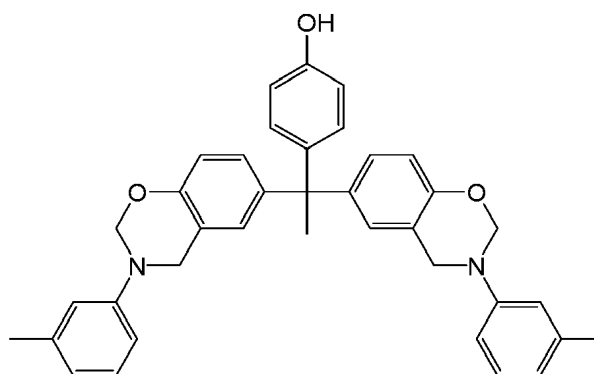
- 10 Según el esquema 1 (mostrado a continuación), el monómero de m-tris-benzoxazina se obtiene a partir de la reacción de fenol trihídrico (o tris-fenol) (es decir, un fenol que tiene tres grupos hidroxilo reactivos), preferiblemente, 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, m-toluidina y metilformcel.



- 15 En la reacción anterior, la m-tris-benzoxazina, estructura (A), es el componente principal de la composición de producto de reacción, pero también hay componentes secundarios que se representan mediante las estructuras (B) y (C) a continuación:



20



Producto secundario: PM 568

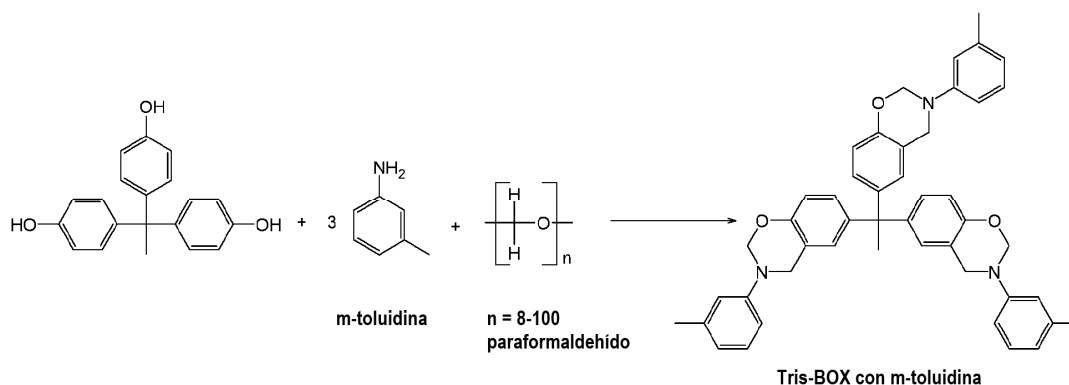
(C)

5 El peso molecular de la estructura (B) y (C) son 687 y 568, respectivamente, determinado mediante LCMS usando la técnica de ionización por electrospray. En la reacción del esquema 1, la estequiometría de los reactantes puede ser tal como sigue: por cada mol de m-toluidina, 0,25 - 0,5 de tris-fenol y 1,5-20 moles de metilformcel.

10 Según una realización, los monómeros de benzoxazina se forman haciendo reaccionar en primer lugar m-toluidina con metilformcel para generar un producto intermedio de N-metoximetilo. Posteriormente, el compuesto intermedio se hace reaccionar con tris-fenol para generar los monómeros de benzoxazina. En una realización alternativa, los monómeros de benzoxazina se forman mezclando m-toluidina con tris-fenol y metilformcel, y simultáneamente haciendo reaccionar mediante calentamiento la mezcla resultante para afectar a la reacción.

Esquema 2

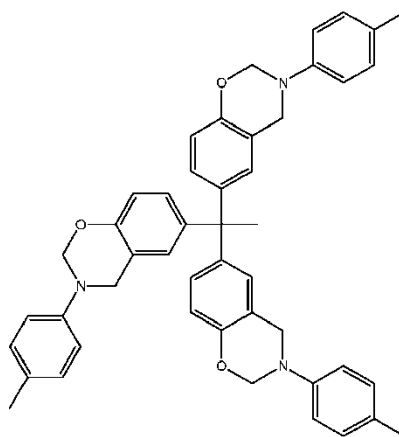
15 Según un esquema de reacción alternativo 2 (mostrado a continuación), los monómeros de m-tris-benzoxazina se obtienen a partir de la reacción de fenol trihidrico (o tris-fenol), preferiblemente 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, m-toluidina y paraformaldehído (o p-formaldehído).



20 En la reacción del esquema 2, la estequiometría de los reactantes puede ser tal como sigue: por cada mol de tris-fenol, aproximadamente de 2,5 a aproximadamente 3,5 moles de amina aromática, y aproximadamente de 5 a aproximadamente 8 moles de paraformaldehído. La mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura a la que los reactantes reaccionan químicamente y la mezcla de reacción se mantiene a esa temperatura hasta que se forma un producto de reacción de benzoxazina.

30 El monómero de m-tris-benzoxazina de estructura (I) es un sólido a temperatura ambiente (20°C-30°C). Se ha encontrado que este monómero de m-tris-benzoxazina es más reactivo (es decir, reacciona a una temperatura menor) en comparación con un compuesto conocido similar, benzoxazina para-trifuncional o "p-tris-benzoxazina" (estructura II a continuación).

(II)



Incluso aunque las dos benzoxazinas trifuncionales de estructuras I y II son similares en su estructura, sus propiedades son diferentes. La propiedades mencionada anteriormente del monómero de m-tris-benzoxazina podría conducir a un curado a menor temperatura y/o un ciclo de curado más corto. Tal propiedad puede ser ventajosa en la fabricación de piezas compuestas aeroespaciales porque la capacidad de una pieza compuesta de curarse a menores temperaturas proporciona una variedad de beneficios. En un aspecto, las herramientas que se usan para conformar los materiales compuestos, tales como moldes, pueden formarse a partir de materiales de baja temperatura, de menor coste, en vez de materiales más caros que puedan resistir temperaturas de curado mayores.

Composiciones de resina curables

Tras el curado, los monómeros de m-tris-benzoxazina se polimerizan fácilmente por medio de polimerización por apertura de anillo. Tal polimerización habitualmente se inicia catiónicamente (usando iniciadores catiónicos) o térmicamente.

Los monómeros de m-tris-benzoxazina de la presente divulgación podrían usarse en combinaciones con otros monómeros u oligómeros de benzoxazina (benzoxazinas de anillo de mono-oxazina o multi-oxazina) u otras resinas termoendurecibles para formar combinaciones de polímeros con propiedades deseadas. Otras resinas termoendurecibles que podrían usarse en una combinación con los monómeros de m-tris-benzoxazina incluyen: resinas epoxi, bismaleimida (BMI), resinas condensadas de formaldehído tal como resina de formaldehído-fenol, éster de cianato, poliéster insaturado, resinas fenólicas, y combinaciones de los mismos. Las resinas epoxi adecuadas incluyen aquellas derivadas del derivado de mono o poli-glicidilo de uno o más del grupo de compuestos que consiste en diaminas aromáticas, aminas monoprimarys aromáticas, aminofenoles, fenoles polihídricos, alcoholes polihídricos, ácidos policarboxílicos y similares, o una mezcla de los mismos. Otras resinas termoendurecibles (o precursores poliméricos termoestables) pueden ser útiles como ayuda de procesamiento para los monómeros de m-tris-benzoxazina que son sólidos a temperatura ambiental (20°C-30°C). Combinaciones de monómeros de m-tris-benzoxazina y otras resinas termoendurecibles pueden formularse de modo que las composiciones de resina curables tengan propiedades que sean adecuadas para el procesamiento usando técnicas de fabricación de materiales compuestos convencionales tales como preimpregnación e infusión de resina. Las resinas termoendurecibles particularmente adecuadas para la combinación con monómeros de benzoxazina incluyen epoxi, éster de cianato y precursor de resina fenólica, que son sólidos de bajo punto de fusión o líquidos a temperatura ambiental.

Alternativamente, la composición curable puede ser un sistema de benzoxazina puro que contiene combinaciones de diferentes monómeros u oligómeros de benzoxazina pero carece de cualquier otra resina termoendurecible tales como epoxi, éster de cianato, BMI y compuestos fenólicos como componente principal. Por ejemplo, los monómeros de m-tris-benzoxazina dados a conocer en el presente documento pueden combinarse con monómeros de benzoxazina monofuncionales o monómeros de benzoxazina difuncionales sólidos de bajo punto de fusión o líquidos tal como bisfenol A-benzoxazina.

Las combinaciones de benzoxazina comentadas anteriormente pueden combinarse con componentes adicionales tales como catalizadores y agentes de endurecimiento para formar una composición curable adecuada para la fabricación de películas resinosas (por ejemplo, películas adhesivas, películas de preparación de superficies) o materiales compuestos reforzados con fibras (por ejemplo, materiales preimpregnados).

Tal como se usa en el presente documento, una "composición curable" se refiere a una composición antes del curado completo para formar una resina de matriz endurecida.

La adición de catalizadores a las composiciones de resina curables es opcional, pero el uso de los mismos puede aumentar la tasa de curado y/o reducir las temperaturas de curado. Los catalizadores adecuados para las

composiciones a base de benzoxazina incluyen, pero no se limitan a, ácidos de Lewis tales como trifluorodietilato de boro ($\text{BF}_3\text{O}(\text{Et})_2$), pentacloruro de fósforo (PCl_5), tricloruro de fósforo (PCl_3), oxiclóruo de fósforo (POCl_3), cloruro de titanio (TiCl_4), cloruro de aluminio (AlCl_3), pentacloruro de antimonio (SbCl_5); fenoles tales como tiodifenol, y 2,4-di-terc-butilfenol; tosilato de metilo, triflato de metilo (MeOTf), ésteres de cianato, 2-etil-4-metilimidazol (EMI); ácidos fuertes tales como ácidos alquilénicos, ácido adípico, ácido p-toluenosulfónico.

Los agentes de endurecimiento (o endurecedores) pueden añadirse para producir una resina de matriz endurecida adecuada para materiales compuestos de alta resistencia, tales como los usados para aplicaciones aeroespaciales. Los agentes de endurecimiento adecuados incluyen, pero no se limitan a, agentes de endurecimiento termoplásticos tales como polietersulfona (PES), copolímero de PES y polieteretersulfona (PEES), elastómeros, incluyendo cauchos líquidos que tienen grupos reactivos, agentes de endurecimiento particulados tales como, pero sin limitarse a, partículas termoplásticas, perlas de vidrio, partículas de caucho y partículas de caucho de núcleo-envuelta.

También pueden incluirse aditivos funcionales en la composición curable para influir en una o más de las propiedades mecánicas, reológicas, eléctricas, ópticas, químicas, de resistencia a la llama y/o térmicas de la composición de resina curada o sin curar. Los ejemplos de tales aditivos funcionales incluyen, pero no se limitan a, cargas, pigmentos de color, agentes de control de la reología, agentes de pegajosidad, aditivos conductores, retardadores de la llama, protectores ultravioleta (UV), y similares. Estos aditivos pueden tomar la forma de diversas geometrías incluyendo, pero sin limitarse a, partículas, copos, barras, y similares.

Materiales compuestos

La composición curable dada a conocer anteriormente puede combinarse con fibras de refuerzo para formar una material o estructura compuesta. Las fibras de refuerzo pueden tomar la forma de triquitos, fibras cortas, fibras continuas, filamentos, cintas, haces, láminas, hojas, y combinaciones de los mismos. Las fibras continuas pueden adoptar adicionalmente cualquiera de configuraciones unidireccionales, multidireccionales, no tejidas, tejidas, tricotadas, de punto, enrolladas y trenzadas, así como estructuras de estera en espiral, de estera de fieltro y de estera de fibras cortadas. La composición de las fibras puede variarse para conseguir las propiedades requeridas para la estructura compuesta final. Los materiales de fibra a modo de ejemplo pueden incluir, pero no se limitan a, vidrio, carbono, grafito, aramida, cuarzo, polietileno, poliéster, poli-p-fenileno-benzobisoxazol (PBO), boro, poliamida, grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio, y combinaciones de los mismos.

Para formar materiales compuestos, las fibras de refuerzo se impregnan o se infusionan con la composición curable usando técnicas de procesamiento convencionales tales como, pero sin limitarse a, preimpregnación por medio de impregnación con película de resina e infusión de resina por medio de moldeo con transferencia de resina (RTM, *Resin Transfer Molding*) o RTM asistido por vacío (VaRTM, *Vacuum-Assisted RTM*).

Las fibras de refuerzo pueden adoptar la forma de fibras cortas, fibras continuas, filamentos, cintas, haces, láminas, hojas, y combinaciones de los mismos. Las fibras continuas pueden adoptar adicionalmente una cualquiera de configuraciones unidireccionales, multidireccionales, no tejidas, tejidas, tricotadas, de punto, enrolladas y trenzadas, así como estructuras de estera en espiral, de estera de fieltro y de estera de fibras cortadas. La composición de las fibras puede variarse para conseguir las propiedades requeridas para la estructura compuesta final. Los materiales de fibra a modo de ejemplo pueden incluir, pero no se limitan a, vidrio, carbono, grafito, aramida, cuarzo, polietileno, poliéster, poli-p-fenileno-benzobisoxazol (PBO), boro, poliamida, grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio, y combinaciones de los mismos.

Para fabricar una pieza compuesta a partir de materiales preimpregnados, se colocan hojas de fibras de refuerzo impregnadas sobre una herramienta de conformación y se laminan conjuntamente mediante calor y presión, por ejemplo, mediante un autoclave, o moldeo a vacío, o mediante rodillos calentados, a una temperatura por encima de la temperatura de curado de la composición de resina. Tras el curado de la resina de matriz en los materiales compuestos, pueden formarse piezas estructurales compuestas.

Para fabricar una pieza compuesta a través de infusión de resina, por ejemplo, procesos RTM o VaRTM, la primera etapa es formar una preforma de fibra seca en forma de la pieza estructural deseada. La preforma incluye generalmente varias capas de material textil u hojas hechas de fibras de refuerzo secas que confieren las propiedades de refuerzo deseadas a una pieza compuesta resultante. Tras haberse formado la preforma de fibras, la preforma se coloca en un molde. La composición de resina curable se inyecta/infundiona directamente en la preforma de fibra, y entonces se cura la preforma infundionada con resina.

Ejemplos

En los ejemplos a continuación,

HPLC es cromatografía de líquidos de alto rendimiento,

LCMS cromatografía de líquidos-espectrometría de masas,

GCMS es cromatografía de gases-espectrometría de masas,

HPSEC es cromatografía por exclusión de tamaños de alto rendimiento,

NMR es espectroscopía de resonancia magnética nuclear,

DSC es calorimetría diferencial de barrido, y

TLC es cromatografía de capa fina.

Ejemplo 1 - Síntesis por medio de metilformcel

Se añadieron 81 ml de metilformcel (1,48 mol) a un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un condensador de reflujo, un termopar, un agitador superior y una entrada de nitrógeno. Entonces se añadieron 54 g (0,5 mol) de m-toluidina gota a gota al matraz. Entonces se agitó la disolución durante 2 h a temperatura ambiente. Se observó la desaparición de m-toluidina mediante TLC.

En esta fase, se añadió 1,1,1-tris (4-hidroxifenil)etano sólido en lotes. La mezcla de reacción se calentó entonces hasta reflujo. Se monitorizó la reacción mediante HPLC, que mostró un pico de producto principal. La mezcla de reacción se enfrió y se diluyó con cloruro de metileno. Entonces se lavó la disolución de cloruro de metileno con una mezcla de metanol/agua. La capa de cloruro de metileno se secó con Na₂SO₄, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se trató con metanol para obtener un sólido blanco, que se filtró, se lavó con metanol y entonces se secó.

El sólido secado de producto de reacción de benzoxazina se analizó mediante LCMS y mediante espectroscopía de NMR. El análisis confirmó la presencia de m-tris-benzoxazina como componente principal.

La Fig. 1 es un cromatograma para el sólido secado de producto de reacción de benzoxazina, que muestra el componente principal (PM = 699, C₄₇H₄₅N₃O₃, 62,4% de área) como compuesto de benzoxazina trifuncional sustituido que tiene tris(fenol)etano + 3 toluidina + 6 CH₂O, menos 6 H₂O. Se encontró una impureza significativa (PM = 687, C₄₆H₄₅N₃O₃, 10,5% de área) parcialmente debido a la descomposición del componente principal en el sistema de LC. También estaban presentes varias impurezas adicionales. La tabla 1 proporciona los hallazgos basados en el cromatograma mostrado en la Fig. 1.

Tabla 1

PM	Identificación propuesta	Fórmula molecular	% de área
568	TPE + 2 toluidina + 4 CH ₂ O, menos 4 H ₂ O	C ₃₈ H ₃₆ N ₂ O ₃	10,7
687*	TPE + 3 toluidina + 5 CH ₂ O, menos 5 H ₂ O	C ₄₆ H ₄₅ N ₃ O ₃	10,5
699	TPE + 3 toluidina + 6 CH ₂ O, menos 6 H ₂ O	C₄₇H₄₅N₃O₃	62,4
830**	TPE + 4 toluidina + 8 CH ₂ O, menos 8 H ₂ O	C ₅₆ H ₅₄ N ₄ O ₃	5,4
818**	TPE + 4 toluidina + 7 CH ₂ O, menos 7 H ₂ O	C ₅₅ H ₅₄ N ₄ O ₃	
949	TPE + 5 toluidina + 9 CH ₂ O, menos 9 H ₂ O	C ₆₄ H ₆₃ N ₅ O ₃	3,4
1398	dímero	C ₉₄ H ₉₀ N ₆ O ₆	1,9
1529	dímero + toluidina + 2 CH ₂ O, menos 2 H ₂ O	C ₁₀₃ H ₉₉ N ₇ O ₆	1,5
	compuestos secundarios no identificados		4,2

TPE = tris(fenol)etano

*Algo de este pico se debe a la descomposición del componente principal en el sistema de LC

**Los compuestos de PM = 818 y 830 se eluyen conjuntamente

Los espectros de NMR del compuesto de m-tris-benzoxazina producido en el ejemplo 1 coincidían con la estructura química predicha.

Ejemplo 2 - Síntesis por medio de paraformaldehído

Se añadieron 16,510 g de m-toluidina (0,154 mol) a un frasco de 500 ml y se agitó a temperatura ambiente. Se combinaron 15,04 g de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (0,05 mol) y 37,2 g de p-formaldehído (0,31 mol) y se añadieron al frasco a lo largo de aproximadamente 20 minutos. El frasco se puso entonces en un baño de aceite y se calentó hasta 70°C con agitación vigorosa durante 15 minutos. Alrededor de esta temperatura se produjo una reacción

exotérmica. La temperatura del baño de aceite se elevó hasta 85°C y se agitó durante 15 minutos. Entonces se elevó la temperatura hasta 110°C y se mantuvo durante 30 minutos. Entonces se fijó la temperatura a 130°C y una vez que la temperatura interna de la resina alcanzó 110°C, se puso en marcha un temporizador de 30 minutos. Tras el transcurso de los 30 minutos, la mezcla fundida resultante se vertió sobre papel antiadhesivo y se permitió que se enfriara. Entonces se trituró el producto de reacción sólido para dar un polvo fino. El polvo se lavó dos veces en disolución de NaOH (700 cm³, 1 mol · dm⁻³) a 70°C durante 30 min. El sólido se lavó con porciones de 700 cm³ de agua destilada a 70°C hasta que el agua estuvo a pH 7. Entonces se filtró el sólido y se secó a vacío a 40°C.

La Fig. 2A es la curva de DSC de m-tris-benzoxazina sin curar producida en este ejemplo. Para su comparación, la curva de DSC de p-tris-benzoxazina sin curar (estructura II comentada anteriormente) se muestra en la Fig. 2B. Como puede verse a partir de estas curvas de DSC, la m-tris-benzoxazina reaccionó a una temperatura menor que la p-tris-benzoxazina.

Ejemplo 3

Se preparó una muestra de resina pura, curada, de m-tris-benzoxazina tal como sigue:

1. Se pusieron 10 g-12 g de m-tris-benzoxazina en un plato de aluminio y se desgasificaron en un horno de vacío a 110°C durante 180 minutos.
2. Entonces se curó la benzoxazina desgasificada en un horno asistido por ventilador usando el siguiente ciclo de curado convencional: de 25°C a 180°C a 1°C min⁻¹, mantenido durante 2 h, de 180°C a 200°C a 1°C min⁻¹, mantenido durante 2 h, de 200°C a 25°C a 2°C min⁻¹.

Para su comparación, se curó una muestra similar de resina de p-tris-benzoxazina con el mismo ciclo de curado.

Se curó una segunda muestra de m-tris-benzoxazina durante 2 h a 180°C entonces 2 h a 200°C, seguido de un curado posterior a 230°C durante 2 h. Se curó una segunda muestra de p-tris-benzoxazina durante 2 h a 180°C entonces 2 h a 220°C.

La Fig. 3 muestra los resultados de análisis termomecánico dinámico (DMTA) para las muestras de benzoxazina curadas.

Cuando se curó m-tris-benzoxazina en condiciones estándar (anteriores), se observó un pico en tan delta a ~250°C. Cuando la misma muestra se curó posteriormente (230°C durante 2 h), el pico se elevó hasta 300°C.

Se encontró que aumentar la temperatura de calentamiento de la muestra de p-tris-benzoxazina hasta 220°C en la etapa final del ciclo de curado no elevó su temperatura de transición vítrea (T_g), tal como se determinó mediante DMTA. Con la muestra de m-tris-benzoxazina curada, un curado posterior a temperatura mayor sí aumentó la T_g. Esto sugiere que temperaturas de curado mayores en la etapa final del ciclo de curado podrían aumentar la T_g de la m-tris-benzoxazina.

La Fig. 4A muestra una imagen de una muestra de m-tris-benzoxazina curada tras el ciclo de curado convencional dado a conocer anteriormente y la Fig. 4B muestra la misma muestra curada tras el curado posterior a 230°C durante 2,5 h. Este resultado muestra que la m-tris-benzoxazina presenta estabilidad térmica a alta temperatura tras el curado.

Ejemplo 4

Se prepararon dos composiciones de resina, una con y una sin m-tris-benzoxazina ("m-Tris-BOX"), basándose en las formulaciones dadas a conocer en la tabla 2. Todos los valores son en porcentaje en peso a menos que se establezca lo contrario.

Tabla 2

	Bis-A BOX	Araldite® CY-179	m-Tris-BOX	TDP
Formulación 1	68	23		9
Formulación 2	47,52	22,96	20,54	8,98

Bis-A BOX se refiere a bisfenol A-benzoxazina. Araldite® CY-179 es una epoxi cicloalifática suministrada por Huntsman Advanced Materials. TDP se refiere a tiodifenol (un catalizador).

Se elaboró un laminado compuesto a base de cada formulación de resina. En primer lugar, se formaron películas de resina a partir de las formulaciones de resina dadas a conocer en la tabla 2. Cada película de resina tenía un peso de película de ~39 gsm (g²/m). Cada laminado compuesto se formó apilando 24 hoja de material preimpregnado

según la orientación [+45/90/-45/0]3s. El material preimpregnado se elaboró colocando una capa de fibras de carbono IM7 unidireccionales entre dos películas de resina y usando un método de laminación de masa fundida en caliente para impregnar las fibras. El peso superficial de material textil (FAW) objetivo para las fibras de carbono era 145 gsm y el contenido de resina del 35% por material preimpregnado. Posteriormente, el laminado compuesto se encerró en una bolsa de vacío y se curó en un autoclave a 8,16 bar durante 2 h a 180°C y entonces 2 h más a 200°C.

Los laminados compuestos curados se sometieron a prueba para determinar el rendimiento de compresión de agujeros abiertos (OHC) y la tensión de agujeros abiertos (OHT) usando métodos de prueba ASTM D6484 y D766 respectivamente. Para obtener datos para OHC, se elaboraron muestras de prueba de 12 x 1,5 de laminados compuestos curados. Se perforó un agujero de 0,25 pulgadas en el centro de cada muestra de prueba. Las muestras se acondicionaron sumergiendo las muestras en un baño de agua fijado a 71°C durante 2 semanas. Los resultados de OHC y OHT se notifican en las tablas 3 y 4.

Tabla 3

Valores de prueba de compresión de agujeros abiertos (OHC) (MPa)				
	Seca (23°C)	Húmeda* (82°C)	Húmeda* (121°C)	Húmeda* (149°C)
Formulación 1	349,6	322	301,3	240,6
Formulación 2	340,6	321,3	310,3	264,1

*acondicionada: remojo en agua 2 semanas

Tabla 4

Valores de prueba de tensión de agujeros abiertos (OHT) (MPa)		
	Condición	
Resina	23°C	-59°C
Formulación 1	483,3	473,7
Formulación 2	582,6	557,1

La T_g en húmedo y en seco de los laminados compuestos curados se determinó también mediante análisis termomecánico dinámico (DMTA) y los resultados se muestran en la tabla 5.

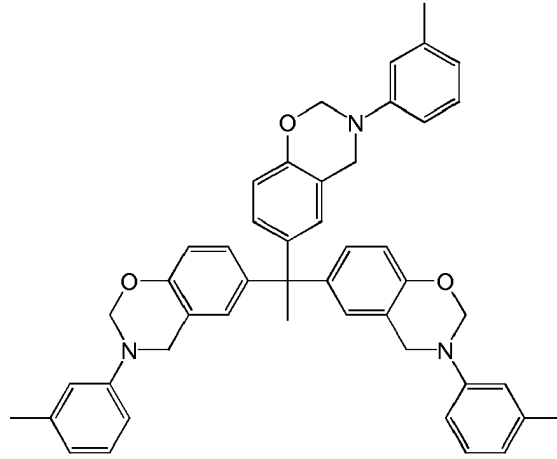
Tabla 5

T_g (°C) del material compuesto tal como se determinó mediante DMTA		
	Formulación 1	Formulación 2
Aparición de T_g en seco (E')	208,5	231,1
Aparición de T_g en húmedo (E')	169,9	180,8

El laminado compuesto que contenía m-tris-benzoxazinas tuvo un mejor rendimiento de OHC en húmedo a temperaturas mayores, 121°C y 149°C, en comparación con el laminado compuesto sin las mismas. Estos valores mayores en OHC en húmedo a 121°C y 149°C también fueron acompañados de un valor de OHT mayor. Un aumento en la T_g en seco y en húmedo se observó también para el laminado compuesto que contenía m-tris-benzoxazina en comparación con el laminado compuesto sin la misma.

REIVINDICACIONES

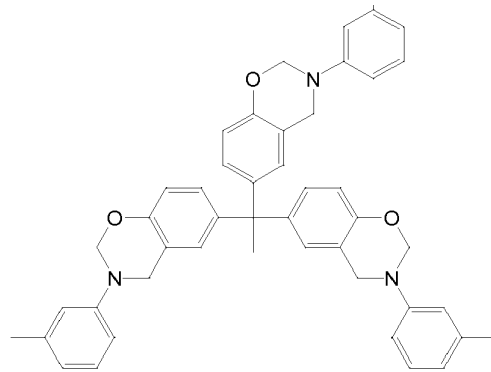
1.- Un material compuesto que comprende fibras de refuerzo y una resina de matriz curable, en el que la resina de matriz curable comprende un monómero de benzoxazina trifuncional *meta*-sustituida representado mediante la siguiente estructura (A):



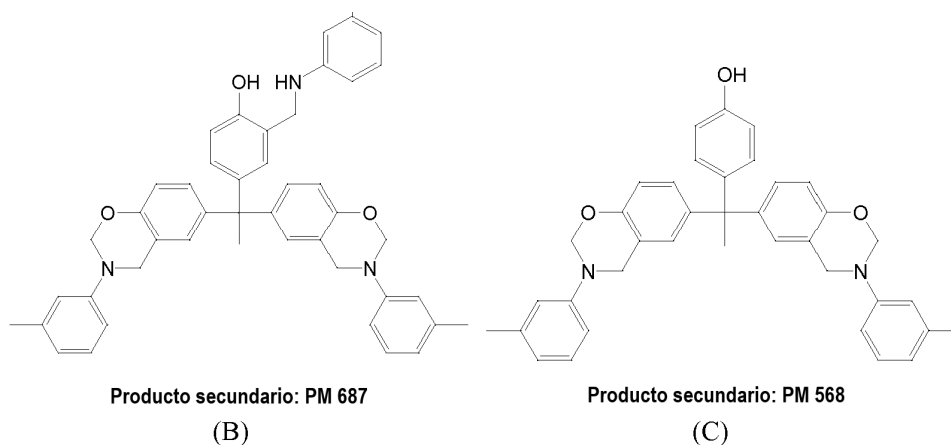
Tris-BOX con m-toluidina (A)

10 y que tiene un peso molecular (PM) de aproximadamente 699 tal como se determinó mediante cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LCMS).

15 2.- Una composición de producto de reacción obtenida haciendo reaccionar 1,1,1 -tris(4-hidroxifenil)etano con m-toluidina y metilformcel, en la que la composición comprende una benzoxazina trifuncional *meta*-sustituida representada mediante la estructura (A) como componente principal, y benzoxazinas representadas mediante las estructuras (B) y (C) como componentes secundarios:



**Producto principal: PM 699
Tris-BOX con m-toluidina (A)**



y en la que el peso molecular de la estructura (A), (B) y (C) es 699, 687 y 568, respectivamente, tal como se determinó mediante cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LCMS), y

la estequiometría para hacer reaccionar 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano con *m*-toluidina y metilformcel es tal como sigue:

por cada mol de *m*-toluidina, 0,25-0,5 moles de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, y 1,5-20 moles de metilformcel.

3.- Una composición curable que comprende:

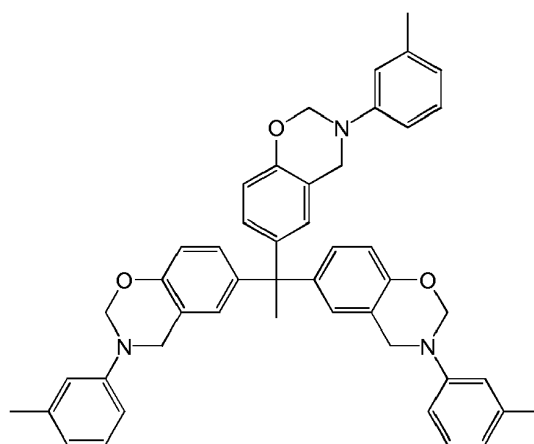
la composición de producto de reacción según la reivindicación 2 y al menos un componente de resina termoendurecible seleccionado del grupo que consiste en: benzoxazinas monofuncionales; benzoxazinas multifuncionales distintas de dicho monómero de benzoxazina trifuncional sustituida; resinas epoxi, bismaleimida (BMI), resinas fenólicas, formaldehído-fenol, éster de cianato, poliéster insaturado, y combinaciones de los mismos.

4.- Una composición de resina que comprende:

un monómero de benzoxazina trifuncional *meta*-sustituida; y

un catalizador seleccionado del grupo que consiste en: trifluorodietarato de boro ($\text{BF}_3\text{O}(\text{Et})_2$), pentacloruro de fósforo (PCl_5), tricloruro de fósforo (PCl_3), oxiclorigenato de fósforo (POCl_3), cloruro de titanio (TiCl_4), cloruro de aluminio (AlCl_3), pentacloruro de antimonio (SbCl_5); tioldifenol; 2,4-di-*tert*-butilfenol; tosilato de metilo; triflato de metilo (MeOTf); ésteres de cianato; 2-etil-4-metilimidazol (EMI); ácidos alquilénicos; ácido adípico; ácido *p*-toluenosulfónico; y combinaciones de los mismos,

en la que el monómero de benzoxazina trifuncional *meta*-sustituida se representa mediante la siguiente estructura (A):



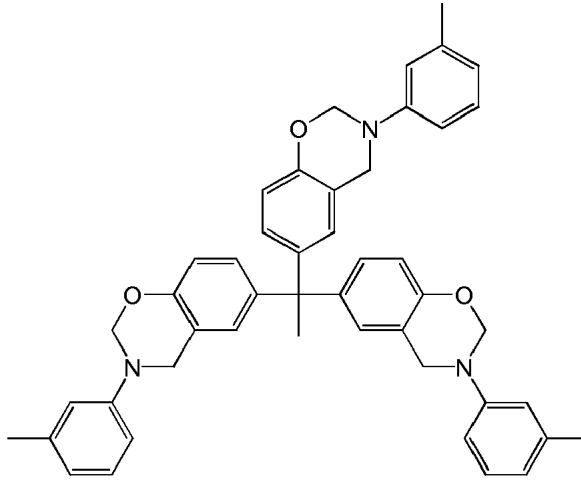
Tris-BOX con *m*-toluidina

(A)

y tiene un peso molecular (PM) de aproximadamente 699 tal como se determinó mediante cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LCMS).

5 5.- Un material compuesto que comprende fibras de refuerzo y una resina de matriz curable,
en el que la resina de matriz curable comprende la composición de producto de reacción según la reivindicación 2.

10 6.- Un material preimpregnado que comprende una capa de fibras de refuerzo impregnadas con o incrustadas en una resina de matriz curable que comprende un monómero de benzoxazina trifuncional *meta*-sustituida representado mediante la siguiente estructura (A):



Tris-BOX con m-toluidina (A)

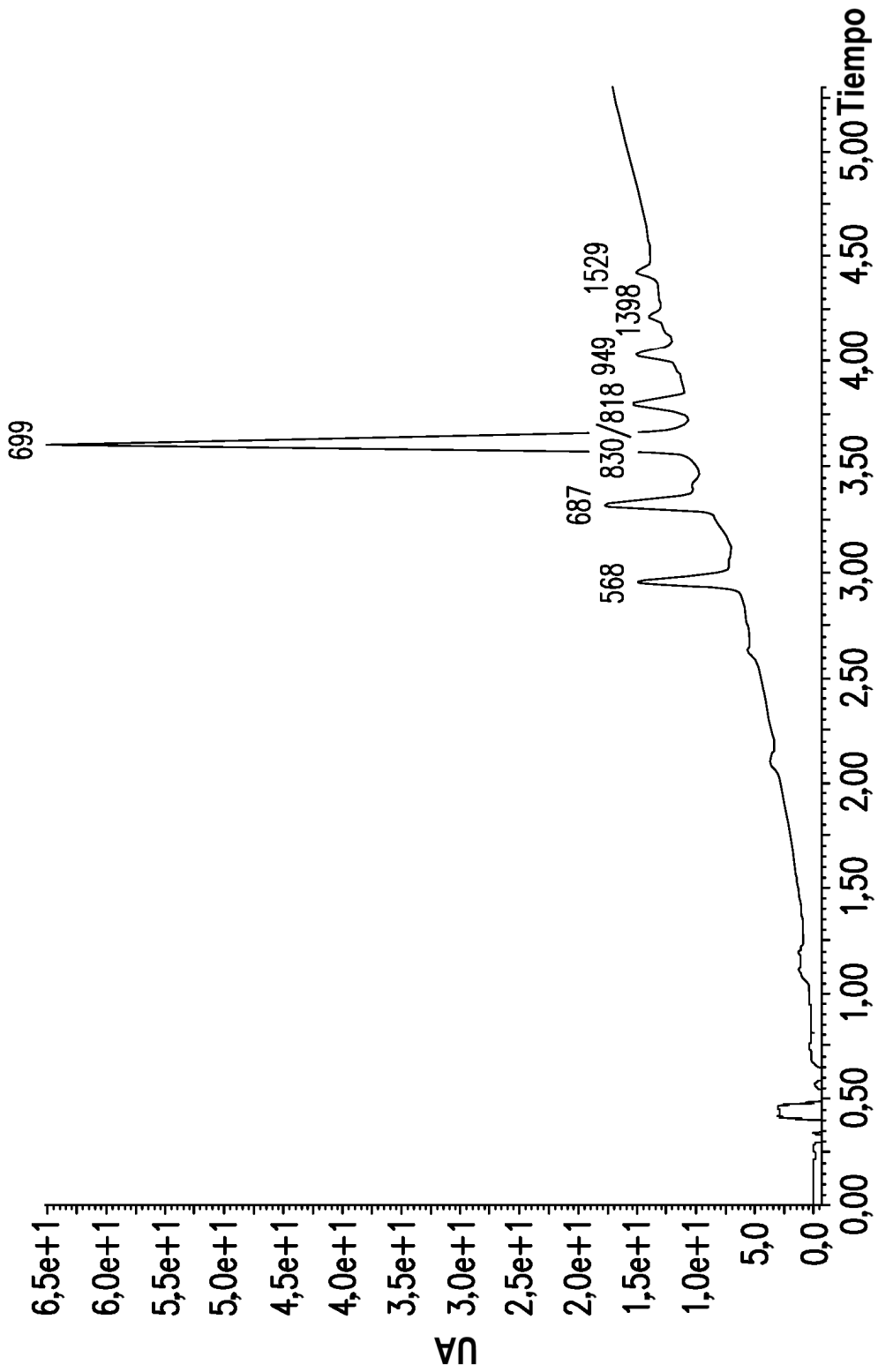
15 y que tiene un peso molecular (PM) de aproximadamente 699 tal como se determinó mediante cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LCMS),

en el que las fibras de refuerzo están en forma de fibras continuas, alineadas unidireccionalmente, o material textil tejido.

20 7.- El material compuesto según la reivindicación 1, en el que las fibras de refuerzo se seleccionan de fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, y combinación de las mismas.

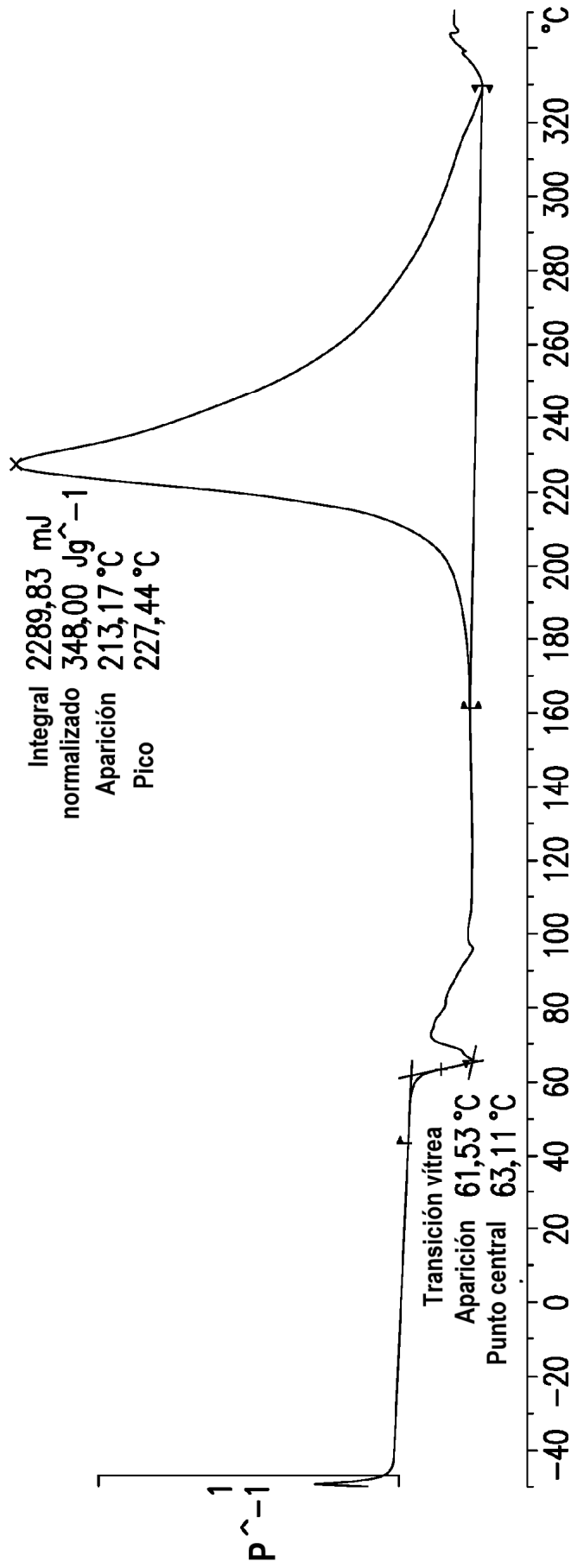
8.- Una estructura compuesta fabricada combinando fibras de refuerzo con la composición de resina según la reivindicación 4.

25 9.- Una estructura compuesta fabricada impregnando o infundiendo fibras de refuerzo con la composición curable según la reivindicación 3, seguido de curado.



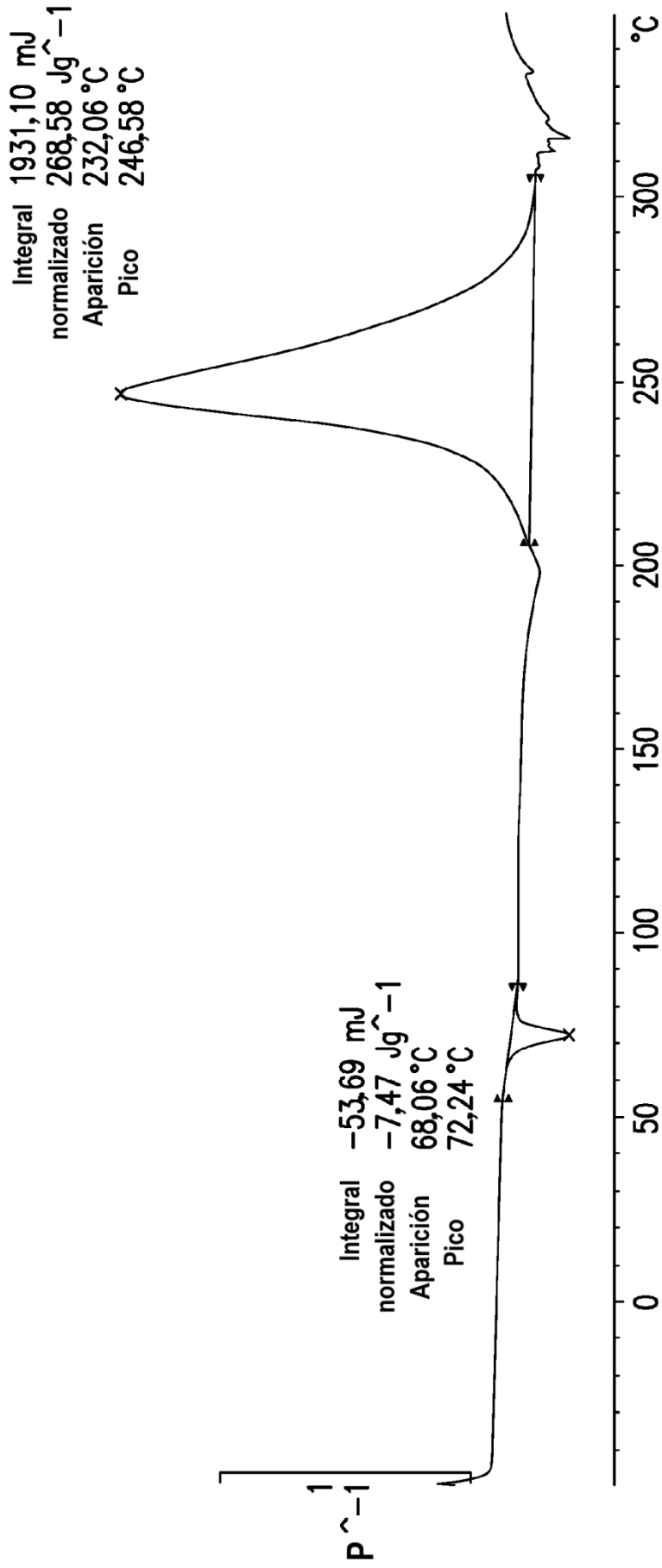
Cromatograma LC/UV

FIG.1



Curva de DSC de monómero de m-tris-benzoxazina

FIG.2A



Curva de DSC de monómero de p-tris-benzoxazina

FIG. 2B

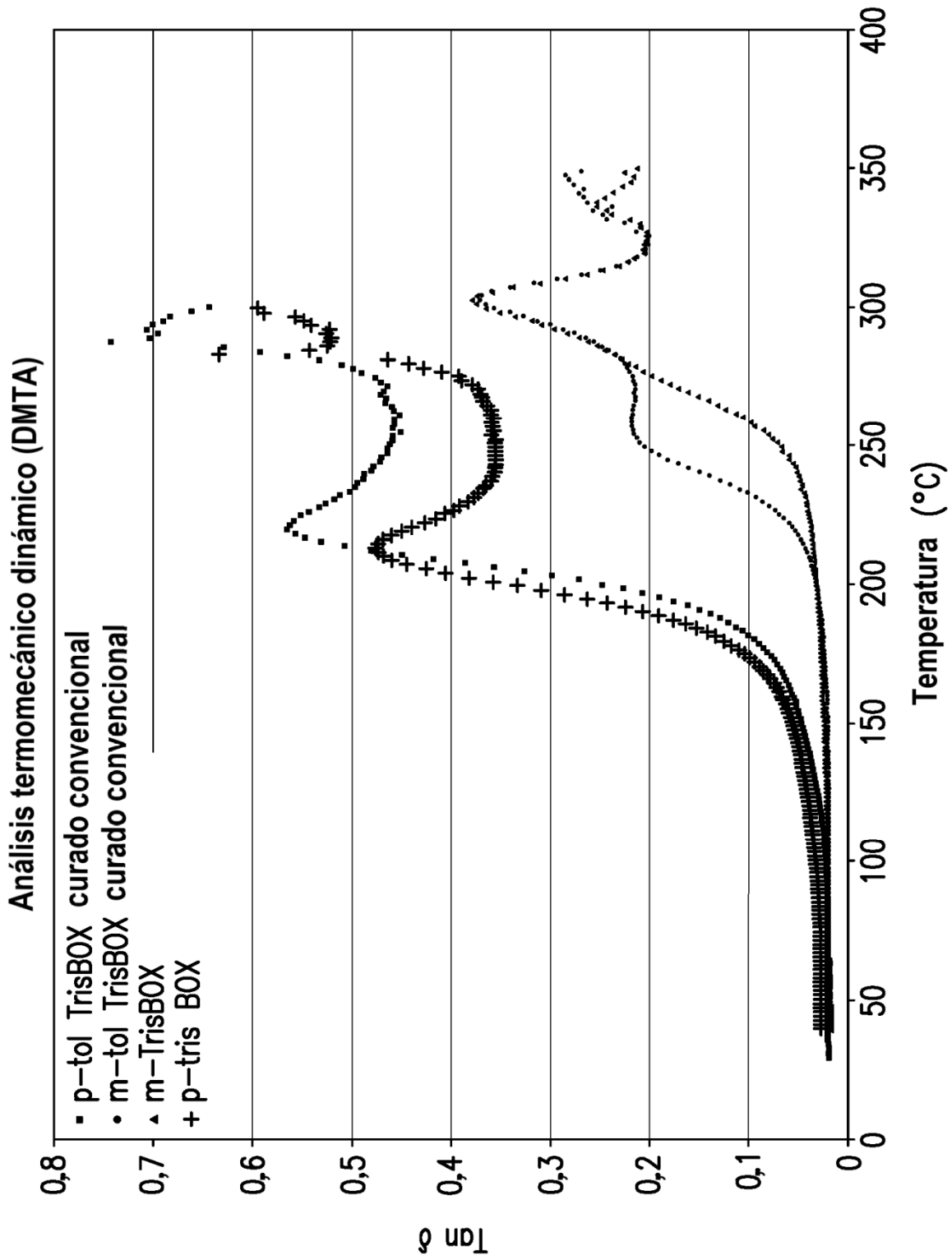


FIG.3

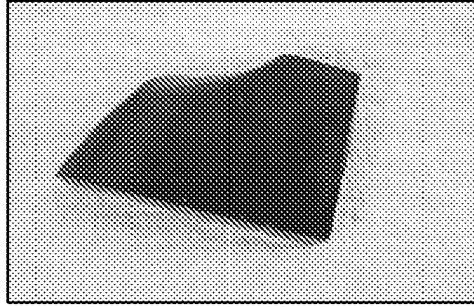


FIG. 4A

Curado posterior
230 °C, 2,5 h

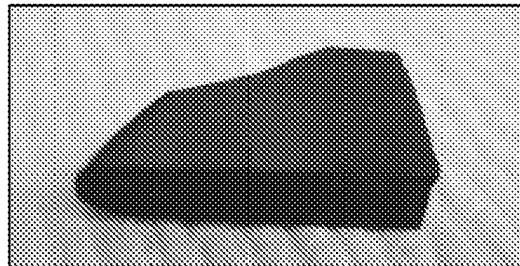


FIG. 4B