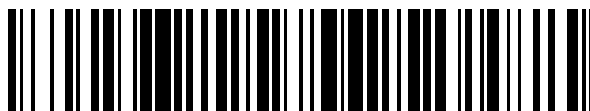


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 824**

51 Int. Cl.:

C08L 61/34 (2006.01)

C08G 14/06 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B29C 43/00 (2006.01)

B29C 39/00 (2006.01)

C07D 265/16 (2006.01)

C08K 5/357 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2015** **PCT/US2015/067614**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2016** **WO16109399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2015** **E 15832977 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019** **EP 3240829**

54 Título: **Benzoxazinas y composiciones que contienen las mismas**

30 Prioridad:

29.12.2014 US 201462097280 P

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

30.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HARRIMAN, MARK EDWARD;
CROSS, PAUL MARK y
GUPTA, RAM B.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 757 824 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 y composiciones que contienen las mismas

Las benzoxazinas ofrecen varias ventajas en comparación con otras resinas termoestables que incluyen estabilidad en almacén relativamente larga, flexibilidad de diseño molecular, bajo coste, alta temperatura de transición vítrea (T_g), alto módulo, viscosidades relativamente bajas, buenas propiedades retardantes de la llama (debido a un alto contenido de aminas fenólicas y terciarias), baja absorción de humedad, no se liberan subproductos durante el curado, y muy poco encogimiento tras el curado. Además, las benzoxazinas son capaces de ser auto-curadas con el calentamiento; es decir, no existe necesidad de un agente de curado adicional. Esta combinación de propiedades significa que las benzoxazinas son posiblemente atractivas para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En particular, pueden ser útiles como la matriz termoestable en materiales compuestos. Sin embargo, las benzoxazinas multifuncionales actualmente disponibles son sólidos vítreos a temperatura ambiente que hace que sean difíciles de procesar usando técnicas convencionales, tales como la fabricación de materiales preimpregnados para la fabricación de materiales compuestos de resina reforzados con fibra, tales como los usados para aplicaciones aeroespaciales.

El documento de patente US2013267659 describe mezclas de benzoxazinas y el uso de las mismas para preparar artículos de material compuesto y compuestos de material preimpregnado que tienen al menos un grupo aceptor de electrones.

El documento de patente JP 2008214561 describe una composición de resina de benzoxazina que es excelente en retardancia de la llama y es excelente en aplicabilidad cuando se prepara un material preimpregnado usando la composición de resina.

"Formación de materiales preimpregnados" se refiere al proceso de impregnar fibras de refuerzo unidireccionalmente alineadas o tela tejida con una matriz de resina para formar materiales preimpregnados en forma de cintas u hojas. Estos materiales preimpregnados se apilan entonces uno encima del otro en una orientación particular sobre una herramienta para formar un laminado. El apilamiento de materiales preimpregnados se somete entonces a temperatura y presión elevadas para curar y consolidar la parte de material compuesto. El método de aplicación de presión depende de la parte y configuración, pero el uso de una autoclave es más común para partes estructurales de alto rendimiento.

El enfoque de infusión de resina se diferencia de la formación de materiales preimpregnados convencional en que las fibras de refuerzo estructural secas se disponen en una cavidad de molde u otra herramienta de moldeo, y se inyecta o infunde una resina de matriz en las fibras de refuerzo estructural. La infusión de resina cubre técnicas de procesamiento tales como moldeo por transferencia de resina (RTM), infusión de resina líquida (LRI), infusión de resina con herramientas flexibles (RIFT), moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARTM), infusión de películas de resina (RFI) y similares. Dichas técnicas convencionales requieren que las resinas sean de viscosidad relativamente baja y sean térmicamente estables a las temperaturas de procesamiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **FIG. 1** muestra el análisis termogravimétrico (TGA) de diversas benzoxazinas líquidas monofuncionales para comparación.

La **FIG. 2** muestra TGA de benzoxazinas monofuncionales derivadas del uso de diferentes aminas: anilina, o-toluidina, m-toluidina y p-toluidina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las resinas de benzoxazina pura basadas en benzoxazinas multifuncionales son muy similares al vidrio a temperatura ambiente (20 °C-30 °C), que significa que también tienen características de procesabilidad muy malas. Las benzoxazinas monofuncionales líquidas pueden reducir la T_g de la resina sin curar hasta temperatura ambiente (20 °C-30 °C) o más baja, permitiendo la potenciada procesabilidad por procesos convencionales de formación de materiales preimpregnados. Algunas benzoxazinas monofuncionales líquidas están comercialmente disponibles, por ejemplo, Huntsman's RDB 2009-008, pero están limitadas en su aplicación, ya que padecen ser inestables a las temperaturas normalmente usadas en ciclos de curado para la fabricación de estructuras de material compuesto aeroespacial (180 °C o superior). Están comercialmente disponibles varias formulaciones híbridas de benzoxazina basadas en mezclas de epoxi-benzoxazina (Henkel Loctite BZ 9703, BZ 9704, BZ 9705.2), pero la adición de la epoxi como co-reactante anula algunos de los beneficios traídos por las benzoxazinas puras, tales como el módulo y el diferencial de T_g húmeda-seca curada.

Las resinas de benzoxazina pura basadas en benzoxazinas multifuncionales son muy viscosas en su estado fundido, que significa que también tienen características de procesabilidad por infusión de resina muy malas. Las benzoxazinas monofuncionales líquidas pueden disminuir la viscosidad a temperaturas de infusión típicas, que permiten la potenciada procesabilidad. Algunas benzoxazinas monofuncionales líquidas están comercialmente disponibles, por ejemplo, Huntsman's RDB 2009-008, pero están limitadas en su aplicación ya que padecen que son

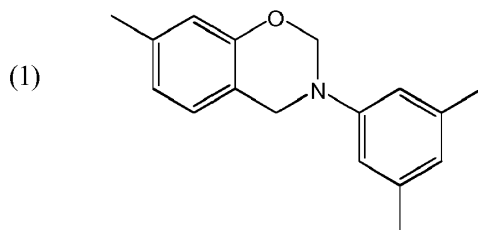
muy inestables a las temperaturas normalmente usadas en los ciclos de curado para la fabricación de estructuras aeroespaciales de material compuesto (180 °C o más), posiblemente causando problemas con vacíos. Están comercialmente disponibles varias formulaciones híbridas de benzoxazina basadas en mezclas de epoxi-benzoxazina (Henkel Loctite BZ 9110, BZ 9120, BZ 9130), pero la adición de epoxi como co-reactante anula algunos de los beneficios traídos por las benzoxazinas puras, tales como el módulo y el diferencial de T_g húmeda-seca curada.

Para tratar los problemas referentes a la capacidad de procesamiento de las resinas de benzoxazina, se desvela en el presente documento una composición basada en benzoxazina que contiene una mezcla de una o más benzoxazinas multifuncionales que tienen funcionalidad de 2 o mayor y una benzoxazina monofuncional líquida no halogenada. La mezcla de benzoxazinas constituye más de 80 % en peso de la composición curable. Según una realización, la composición basada en benzoxazina se puede formular para tener una T_g no curada de 15 °C a 22 °C, viscosidad inferior a 2 Pa·s a aproximadamente 30 °C y ser estable a altas temperaturas dentro del intervalo de 180 °C-250 °C. En otra realización, la composición se formula para tener una T_g no curada de 20 °C a 30 °C con el fin de fabricar el material preimpregnado a partir de la misma. La T_g no curada como se trata en el presente documento se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En otra realización más, la composición se formula para tener una viscosidad inferior a 5 Pa·s a la temperatura de inyección para la infusión de resina, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C.

Como se usa en el presente documento, "benzoxazina monofuncional" se refiere a un compuesto que no tiene más de una unidad de benzoxazina, o un compuesto que es sustancialmente un producto de reacción de fenol monohidroxilado y amina monofuncional, y "benzoxazina multifuncional" se refiere a un compuesto que tiene más de una unidad de benzoxazina. La unidad de benzoxazina a la que se hace referencia en el presente documento incluye un anillo de oxazinona lateral a un anillo de benceno).

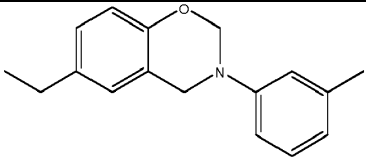
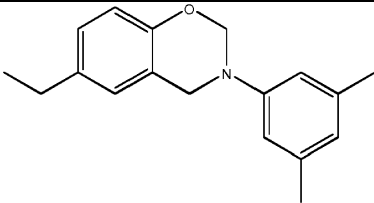
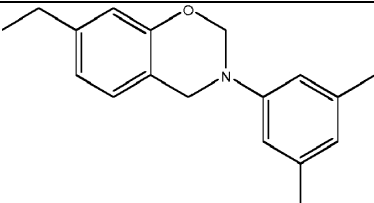
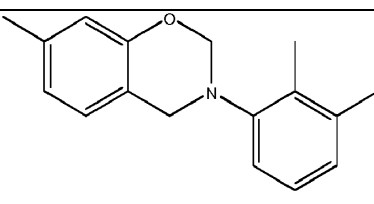
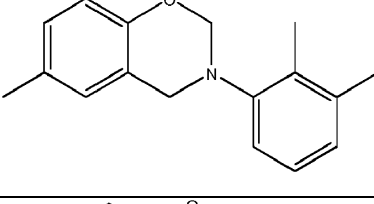
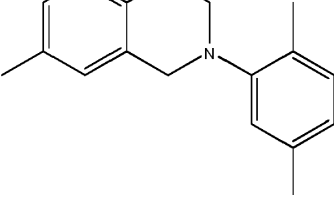
Benzoxazina monofuncional no halogenada

El compuesto de benzoxazina monofuncional no halogenada de la presente divulgación se representa por la siguiente Estructura 1:



Se ha descubierto que otros compuestos de benzoxazina monofuncional que tienen estructuras similares (Estructuras 2-10 a continuación) son inestables en el mismo intervalo de temperatura. Esto muestra la impredecible naturaleza de los compuestos de benzoxazina monofuncional.

2	
3	
4	

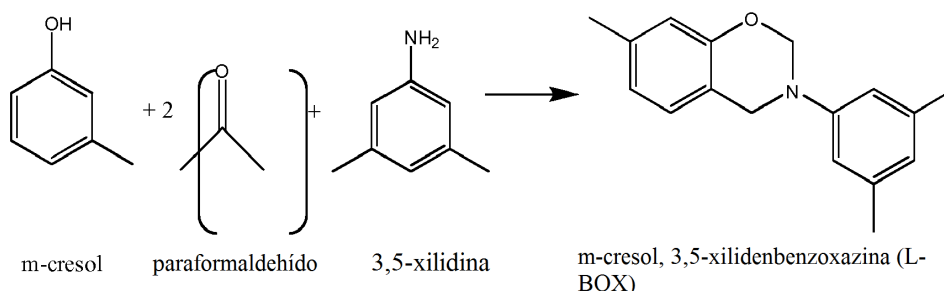
5	
6	
7	
8	
9	
10	

El compuesto de benzoxazina monofuncional no halogenada de la Estructura 1 está en forma líquida a temperatura entre 20 °C-30 °C, particularmente 20 °C-25 °C, y tiene una viscosidad de 5 Pa•s a aproximadamente 30 °C. Sigue en su estado líquido durante un largo periodo de tiempo, al menos 4 años. Además, es térmicamente estable a temperaturas dentro del intervalo de 180 °C-250 °C. "Térmicamente estable" significa que la benzoxazina no se descompone, es decir, libera especies volátiles o durante o después del curado en el intervalo de temperatura de hasta 250 °C, y muestra una pérdida de peso inferior a 15 % a este intervalo de temperatura como se ha determinado por análisis termogravimétrico (TGA). La FIG. 1 muestra el análisis de TGA de los compuestos de benzoxazina monofuncional de las Estructuras 1-10 para comparación.

5

10

En una realización, la benzoxazina monofuncional no halogenada se podría sintetizar haciendo reaccionar m-cresol, amina aromática y paraformaldehído. La reacción se representa a continuación con 3,5-xilidina como la amina aromática representativa.



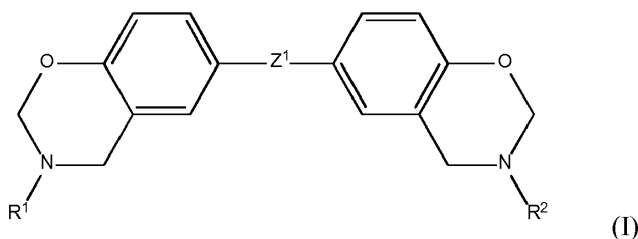
La estequiometría para m-cresol, paraformaldehído y amina aromática es la relación molar 1:2:1.

La estabilidad a la temperatura tratada anteriormente es poco usual para benzoxazinas líquidas no halogenadas. Aunque no se desea quedar ligado a teoría alguna, se cree que esta estabilidad a la temperatura es debido al favorecimiento de un sitio de reacción específico en la molécula por elección acertada de sustituyentes en la anilina.

La benzoxazina monofuncional líquida de la presente divulgación se puede mezclar con benzoxazinas difuncionales y/o trifuncionales para mejorar la capacidad de proceso de estas benzoxazinas multifuncionales, que normalmente son sólidas a temperatura ambiente. La presencia de benzoxazina monofuncional líquida mejora la capacidad de proceso de la composición de resina basada en benzoxazina, reduciendo la viscosidad y reduciendo la T_g de la composición sin curar, que la hace adecuada para la impregnación de películas de resina de fibras de refuerzo para formar materiales preimpregnados reduciendo la T_g no curada y/o adecuados para la infusión de resina líquida de la preforma fibrosa seca, por ejemplo, mediante RTM, reduciendo la viscosidad.

Benzoxazinas difuncionales

Las benzoxazinas difuncionales que son adecuadas para los fines en el presente documento incluyen las representadas por la siguiente fórmula I:



donde

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

R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de alquilo (preferentemente alquilo C_{1-8}), cicloalquilo (preferentemente cicloalquilo C_{5-7} , preferentemente cicloalquilo C_6) y arilo, en donde los grupos cicloalquilo y arilo se sustituyen opcionalmente, por ejemplo, por alquilo C_{1-8} , halógeno y grupos amina, y preferentemente por alquilo C_{1-8} , y donde estén sustituidos, pueden estar presentes uno o más grupos sustituyentes (preferentemente un grupo sustituyente) en cada grupo cicloalquilo y arilo;

en una realización, Z^1 se selecciona de un enlace directo, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(\text{aril})-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, un heterociclo divalente y $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arilen-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, o se pueden fusionar los dos anillos de bencilo de los restos de benzoxazina;

R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-8} (preferentemente alquilo C_{1-4} , y preferentemente metilo), y alquilo halogenado (en donde el halógeno es normalmente cloro o flúor (preferentemente flúor) y en donde el alquilo halogenado es preferentemente CF_3); y

x e y son independientemente 0 o 1;

donde Z^1 se selecciona de un heterociclo divalente, preferentemente es 3,3-isobenzofuran-1(3h)-ona, es decir, en donde el compuesto de fórmula (I) deriva de fenoltaleína;

donde Z^1 se selecciona de $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arilen-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, entonces la cadena que une los dos grupos benzoxazinona puede comprender además uno o más grupos arileno y/o uno o más grupos $-C(R^7)(R^8)-$ donde R^7 y R^8 se seleccionan independientemente de los grupos definidos anteriormente en este documento para R^3 .

En una realización preferida, el grupo arileno es fenileno. En una realización, los grupos unidos al grupo fenileno se pueden configurar en posiciones para o meta el uno con respecto al otro. En una realización preferida, el grupo arilo es fenilo.

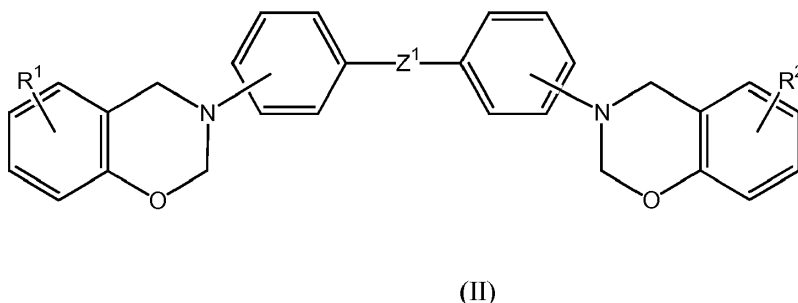
El grupo Z^1 puede ser lineal o no lineal, y normalmente es lineal. El grupo Z^1 se une preferentemente al grupo bencilo de cada uno de los restos de benzoxazinona en la posición para con respecto al átomo de oxígeno de los restos de benzoxazinona, como se muestra en la fórmula (I), y esta es la configuración isomérica preferida. Sin embargo, el grupo Z^1 también se puede unir en cualquiera de las posiciones meta o la posición orto, en uno o ambos de los grupos bencilo en el compuesto de bis-benzoxazinona. Así, el grupo Z^1 se puede unir 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, preferentemente en donde la mayor porción de la mezcla es el isómero para/para mostrado en la Fórmula I y preferentemente esta está presente en al menos 75 % en moles, preferentemente al menos 90 % en moles, y preferentemente al menos 99 % en moles, de la mezcla isomérica total.

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

En otra realización, la benzoxazina difuncional se selecciona de compuestos en donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de arilo, preferentemente fenilo. En una realización, el grupo arilo se puede sustituir, preferentemente en donde el (los) sustituyente(s) se selecciona(n) de alquilo C_{1-8} , y preferentemente en donde existe un único sustituyente presente en al menos un grupo arilo. Alquilo C_{1-8} incluye cadenas de alquilo lineales y ramificadas. Preferentemente, R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de arilo sin sustituir, preferentemente fenilo sin sustituir.

El anillo de bencilo en cada grupo de benzoxazinona de los compuestos de benzoxazinona difuncional definidos en el presente documento se puede sustituir independientemente en cualquiera de las tres posiciones disponibles de cada anillo, y normalmente cualquier sustituyente opcional está presente en la posición orto con respecto a la posición de unión del grupo Z^1 . Preferentemente, sin embargo, el anillo de bencilo sigue sin sustituir.

Una fórmula alternativa II para las benzoxazinas difuncionales se representa a continuación:



en donde

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

R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo (preferentemente alquilo C_{1-8}), cicloalquilo (preferentemente cicloalquilo C_{5-7} , preferentemente cicloalquilo C_6) y arilo, en donde los grupos cicloalquilo y arilo se sustituyen opcionalmente, por ejemplo, por alquilo C_{1-8} , halógeno y grupos amina, y preferentemente por alquilo C_{1-8} , y donde estén sustituidos, pueden estar presentes uno o más grupos sustituyentes (preferentemente un grupo sustituyente) en cada grupo cicloalquilo y arilo;

en una realización, Z^1 se selecciona de un enlace directo, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(\text{aril})-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, un heterociclo divalente y $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arilen-}[C(R^5)(R^6)]_y-$, o se pueden fusionar los dos anillos de bencilo;

R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-8} (preferentemente alquilo C_{1-4} , y preferentemente metilo), y alquilo halogenado (en donde el halógeno es normalmente cloro o flúor (preferentemente flúor) y en donde el alquilo halogenado es preferentemente CF_3); y x e y son independientemente 0 o 1;

donde Z^1 se selecciona de un heterociclo divalente, preferentemente es 3,3-isobenzofuran-1(3h)-ona, es decir, en donde el compuesto de fórmula (II) deriva de fenoltaleína;

donde Z^1 se selecciona de $-[C(R^3)(R^4)]_x\text{-arileno-}[C(R^5)(R^6)]_y\text{-}$, entonces la cadena que une los dos grupos de benzoxazinona puede comprender además uno o más grupos arileno y/o uno o más grupos $-C(R^7)(R^8)\text{-}$ donde R^7 y R^8 se seleccionan independientemente de los grupos definidos anteriormente en este documento para R^3 , a condición de que el o cada uno grupo metileno sustituido o sin sustituir no sea adyacente a otro grupo metileno sustituido o sin sustituir.

En una realización preferida, el grupo arileno es fenileno. En una realización, los grupos unidos al grupo fenileno se pueden configurar en posiciones para o meta el uno con respecto al otro. En una realización preferida, el grupo arilo es fenilo.

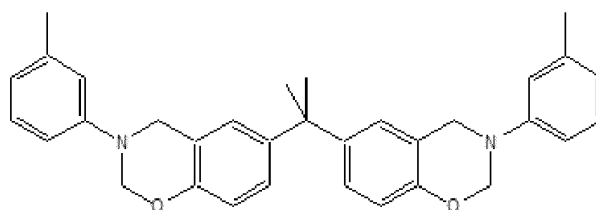
El grupo Z^1 puede ser lineal o no lineal, y normalmente es lineal. El grupo Z^1 se puede unir en las posiciones meta, las posiciones para o la posición orto, en uno o ambos del (de los) grupos(s) bencilo en el compuesto de bis-benzoxazinona. Así, el grupo Z^1 se puede unir a los anillos de bencilo en una configuración para/para; para/meta; para/orto, meta/meta u orto/meta. En una realización, el componente de resina de benzoxazina termoestable (A) comprende una mezcla de isómeros, preferentemente en donde la principal porción de la mezcla es el isómero para/para mostrado en la estructura IV, y preferentemente esta está presente en al menos 75 % en moles, preferentemente al menos 90 % en moles, y preferentemente al menos 99 % en moles, de la mezcla isomérica total.

En una realización preferida, la benzoxazina difuncional se selecciona de compuestos en donde Z^1 se selecciona de $-C(CH_3)_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-}$ y 3,3-isobenzofuran-1(3*H*)-ona

En otra realización, la benzoxazina difuncional se selecciona de compuestos en donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de arilo, preferentemente fenilo. En una realización, el grupo arilo se puede sustituir, preferentemente en donde el (los) sustituyente(s) se selecciona(n) de alquilo C_{1-8} , y preferentemente en donde existe un único sustituyente presente en al menos un grupo arilo. Alquilo C_{1-8} incluye cadenas de alquilo lineales y ramificadas. Preferentemente, R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de arilo sin sustituir, preferentemente fenilo sin sustituir.

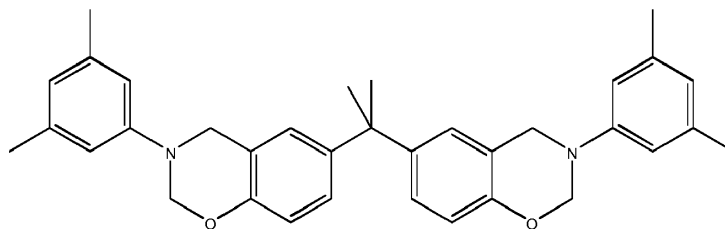
El anillo de bencilo en los compuestos de benzoxazinona difuncional definidos en el presente documento puede ser independientemente sustituido en cualquiera de las tres posiciones disponibles de cada anillo, y normalmente cualquier sustituyente opcional está presente en la posición orto con respecto a la posición de unión del grupo Z^1 . Preferentemente, sin embargo, el anillo de bencilo sigue sin sustituir.

Los ejemplos específicos de benzoxazinas difuncionales adecuadas incluyen:



m-bis-benzoxazina

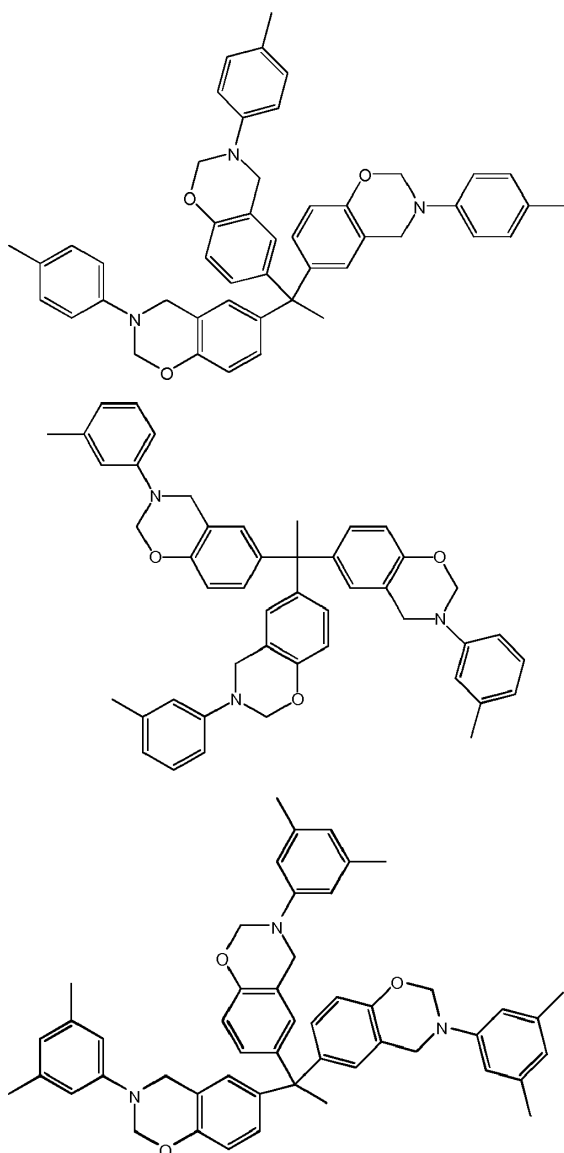
En una realización preferida, la benzoxazina difuncional es (bis-)benzoxazina difuncional sustituida en meta o benzoxazina difuncional sustituida en di-meta.



di-m-bis-benzoxazina

Benzoxazinas trifuncionales

Las benzoxazinas trifuncionales adecuadas incluyen compuestos derivados de hacer reaccionar triaminas aromáticas con fenoles monohidroxilados o polihidroxilados en presencia de formaldehído o alquilformcel. Los ejemplos específicos de benzoxazinas trifuncionales adecuadas incluyen:



Composiciones curables

- 5 El compuesto de benzoxazinona monofuncional no halogenado de la Estructura 1 se puede combinar con uno o más compuestos de benzoxazinona multifuncional para formar una mezcla. Se pueden formular composiciones curables de forma que la mezcla de benzoxazinona constituya más de 80 % en peso, preferentemente al menos 85 % en peso del peso total de la composición. Las composiciones curables que contienen las benzoxazinas desveladas en el presente documento se formulan para seguir siendo térmicamente estables (es decir, no degradadas) a
- 10 temperaturas iguales o superiores a 180 °C, por ejemplo, 180 °C - 250 °C.

Según una realización, se formula una composición curable para contener más de 80 % en peso, preferentemente, al menos 85 % en peso, de una mezcla de benzoxazina, que contiene el compuesto de benzoxazinona monofuncional no halogenado de la Estructura 1 y al menos una benzoxazina difuncional. La relación ponderal entre benzoxazina monofuncional y benzoxazina difuncional puede ser desde 40:60 hasta 10:90, en algunos casos 50:50

15 hasta 10:90.

Según otra realización, la composición curable contiene más de 80 % en peso, preferentemente, al menos 85 % en peso de una mezcla de benzoxazina, que contiene el compuesto de benzoxazinona líquido de la Estructura 1 y al menos un compuesto de benzoxazinona trifuncional, en donde la relación másica entre benzoxazina líquida y benzoxazina trifuncional es desde aproximadamente 50:50 hasta aproximadamente 10:90.

- 20 Según otra realización más, la composición curable contiene más de 80 % en peso, preferentemente, al menos 85 % en peso de una mezcla de benzoxazina, que contiene el compuesto de benzoxazinona líquido de la Estructura 1, al menos una benzoxazina difuncional, y al menos una benzoxazina trifuncional, en donde la benzoxazina trifuncional es como máximo 25 % en peso basado en el peso total de la mezcla de benzoxazina. Según otra realización más,

se formula una composición curable para contener el compuesto de benzoxazinona monofuncional no halogenado de la Estructura 1, al menos una benzoxazina difuncional, específicamente bis-benzoxazina m-sustituida, y al menos una benzoxazina trifuncional, específicamente tris-benzoxazina m-sustituida. Se prefiere que la combinación de benzoxazina monofuncional y difuncional sea como mínimo de 85 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de benzoxazina, y la benzoxazina trifuncional es como máximo 15 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de benzoxazina.

Las composiciones curables tratadas anteriormente pueden incluir además componentes adicionales, tales como endurecedores y catalizadores, pero la cantidad total de todas las benzoxazinas en la composición es igual o superior a 80 % en masa.

A diferencia de muchas composiciones convencionales basadas en benzoxazina, la composición basada en benzoxazina de la presente divulgación no requiere la presencia de un disolvente. Aunque es posible añadir una cantidad menor de disolvente para potenciar adicionalmente la formación de películas.

Para la formación de materiales preimpregnados, la T_g de la composición curable se puede ajustar por las proporciones apropiadas de benzoxazinas monofuncionales y multifuncionales para permitir la formación de películas de resina continua, que se usan posteriormente para impregnar fibras de refuerzo.

Para la infusión de resinas, la viscosidad de la composición curable se puede ajustar por las apropiadas proporciones de benzoxazinas monofuncionales y multifuncionales hasta un máximo de 5 Pa·s y una viscosidad preferida de 1 Pa·s o menos a la temperatura de procesamiento, por ejemplo, dentro del intervalo de 100 °C-150 °C.

Como se usa en el presente documento, una "composición curable" se refiere a una composición antes del curado. Tras el curado, las benzoxazinas monofuncionales y multifuncionales polimerizan fácilmente por polimerización por apertura de anillo. Dicha polimerización se puede iniciar catiónicamente (usando iniciadores catiónicos) o térmicamente.

La adición de catalizadores/aceleradores es opcional, pero el uso de dichos aditivos puede aumentar la tasa de curado y/o reducir las temperaturas de curado. Los catalizadores/aceleradores adecuados para la composición de resina 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, $\text{BF}_3\text{O}(\text{Et})_2$, ácido adípico, ácidos orgánicos, pentacloruro de fósforo (PCl_5).

Se pueden añadir agentes de endurecimiento (o endurecedores) para producir una matriz de resina endurecida adecuada para la fabricación de estructuras avanzadas de material compuesto. Los agentes de endurecimiento adecuados incluyen, pero no se limitan a, agentes de endurecimiento termoplásticos tales como poliétersulfona (PES), copolímero de PES y poliéter-étersulfona (PEES), elastómeros, que incluyen cauchos líquidos que tienen grupos reactivos, agentes endurecedores de partículas tales como partículas termoplásticas, perlas de vidrio, partículas de caucho y partículas de caucho de envoltura-núcleo.

También se pueden incluir aditivos funcionales 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 dichos aditivos funcionales incluyen, pero no se limitan a, cargas, pigmentos de color, agentes de control de la reología, agentes de adhesividad, aditivos conductores, ignífugantes, protectores de ultravioleta (UV), y similares. Estos aditivos pueden tomar la forma de diversas geometrías que incluyen, pero no se limitan a, partículas, escamas, varillas, y similares.

Materiales compuestos

Para formar los materiales compuestos, las fibras de refuerzo se impregnan o infunden con la composición de resina curable usando técnicas convencionales de procesamiento tales como formación de materiales preimpregnados e infusión de resina. Después de la impregnación o infusión de resina, el curado se lleva a cabo a temperatura elevada hasta 250 °C, preferentemente en el intervalo de 160 °C a 220 °C, más preferentemente a aproximadamente 180 °C - 200 °C, y con el uso de presión elevada para contener los efectos de deformación de los gases de escape, o para contener la formación de vacíos, adecuadamente a presión de hasta 10 bares, preferentemente en el intervalo de 3 a 7 bares absolutos. Adecuadamente, la temperatura de curado se obtiene calentando a hasta 5 °C/min, por ejemplo, 2 °C a 3 °C/min y se mantiene durante el periodo requerido de hasta 9 horas, preferentemente hasta 6 horas, por ejemplo 3 a 4 horas. La temperatura se puede reducir enfriando a hasta 5 °C/min, por ejemplo hasta 3 °C/min. Se puede realizar el post-curado a temperaturas en el intervalo de 190 °C a 250 °C, a presión atmosférica, empleando velocidades de calentamiento adecuadas para mejorar la temperatura de transición vítrea del producto o de otro modo.

Para fabricar los materiales preimpregnados, se puede formar una película de resina a partir de la composición de resina curable por, por ejemplo, recubrimiento con rodillo, extrusión, moldeo por compresión, extrusión, colada del fundido o colada continua, seguido por laminado de dicha película hasta una o ambas superficies opuestas de una capa de fibras de refuerzo en forma de, por ejemplo, una estera no tejida de fibras relativamente cortas, una tela

tejida de fibras continuas, o una capa de fibras unilateralmente alineadas (es decir, fibras alineadas a lo largo de la misma dirección), a temperatura y presión suficientes para provocar que la película de resina se reblandezca e impregne las fibras. Alternativamente, el material preimpregnado se puede fabricar proporcionando la composición de resina curable en forma líquida, y pasando la capa de fibras a través de la composición de resina líquida para infundir la capa de fibras con la composición curable por calor, y retirando el exceso de resina de la capa fibrosa infundida.

Para fabricar una parte de material compuesto de materiales preimpregnados, se disponen capas de fibras de refuerzo impregnadas sobre una herramienta y se laminan juntas por calor y presión, por ejemplo por autoclave, vacío o moldeo por compresión, o por rodillos calentados, a una temperatura por encima de la temperatura de curado de la composición de resina.

La disposición multicapa resultante puede ser anisotrópica en que las fibras son continuas y unidireccionales, orientadas esencialmente paralelas entre sí, o cuasi-isotrópicas en las que las fibras en una capa están orientadas un ángulo, por ejemplo, de 45°, 30°, 60° o 90°, con respecto a aquellas en las capas por encima y por debajo. También se pueden proporcionar orientaciones intermedias entre anisotrópicas y cuasi-isotrópicas, y combinación de las mismas. Las telas tejidas son un ejemplo de cuasi-isotrópica o intermedia entre anisotrópicas y cuasi-isotrópicas. El apilamiento adecuado contiene al menos 4, preferentemente al menos 8 capas. El número de capas depende de la aplicación para el apilamiento, por ejemplo, la resistencia requerida, y se pueden desear apilamientos que contienen 32 o incluso más capas, por ejemplo, varios cientos, para formar grandes partes de material compuesto. Se pueden proporcionar láminas protectoras de refuerzo o partículas de refuerzo, en las regiones interlaminares entre capas.

Para fabricar una parte de material compuesto mediante infusión de resina, por ejemplo procesos RTM o VaRTM, la primera etapa es formar una preforma de fibra seca en la forma de la parte estructural deseada. La preforma, en general, incluye varias capas de tejido o capas hechas de fibras de refuerzo secas que confieren las propiedades de refuerzo deseadas a una parte de material compuesto resultante. Se pueden intercalar velos no tejidos, por ejemplo, velos termoplásticos no tejidos compuestos de fibras termoplásticas orientadas al azar, entre capas de tela adyacentes como materiales de refuerzo. Después de que se haya formado la preforma de fibra, la preforma se dispone en un molde. La composición de resina curable se inyecta/infunde directamente en la preforma de fibra, y luego se cura la preforma infundida de resina.

Las fibras de refuerzo para formar los materiales compuestos y partes pueden tomar la forma de fibras cortadas monocristalinas, fibras cortas, fibras continuas, filamentos, cinta de filamentos continuos, haces, hojas, capas, y combinaciones de los mismos. Las fibras continuas pueden adoptar además cualquiera de configuraciones unidireccionales, multidireccionales, no tejidas, tejidas, de punto, tricotadas, enrolladas y trenzadas, así como estructuras de estera arremolinada, estera de fieltro, y estera de fibra cortada. La composición de las fibras se puede variar para lograr las propiedades requeridas para la estructura final de material compuesto. Los 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, silicio nitrado, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se usó la siguiente síntesis para la reacción de m-cresol, 3,5-xilidina y paraformaldehído para formar una benzoxazina sustancialmente monofuncional:

1. Se añadieron 18,68 g de m-cresol, 20,94 g de 3,5-xilidina y 20,76 g de paraformaldehído a un frasco de 250 mL de vidrio.

2. Entonces se mezcló la mezcla a temperatura ambiente (~20,0 °C) durante 20 minutos.

3. Se sumergió el frasco en un baño de aceite, aumentó la temperatura del baño de aceite hasta 115 °C, y se agitó la mezcla durante 40 minutos adicionales. Ocurrió un cambio de color en esta etapa.

- Marrón arena/crema

- Naranja/marrón

- Opaco

- Transparente

- Baja viscosidad

- Baja viscosidad

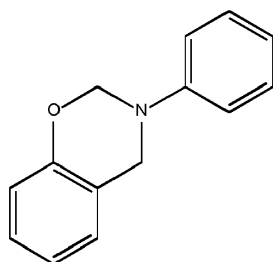
4. El baño de aceite aumentó en temperatura hasta 120 °C (necesitó aproximadamente 2 minutos para alcanzar la temperatura) y la mezcla se mezcló durante 20 minutos adicionales.

5. Se sacó el frasco de vidrio del baño de aceite y se dejó enfriar durante aproximadamente 5 minutos. Entonces se añadió lentamente el producto de reacción que contenía benzoxazina a 10 mL de dietil éter mientras se agitaba. Esta mezcla se agitó entonces durante 20 minutos adicionales a temperatura ambiente (~20,0 °C).

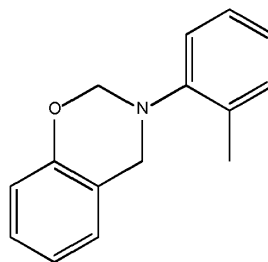
6. Una vez agitada, la mezcla de benzoxazina-éter resultante se lavó 3 veces con disolución 2,0 M de NaOH en agua, en porciones de 100 mL, en un embudo de decantación.
7. Se llevó a cabo un lavado con agua adicional para neutralizar el pH (pH7) después de la adición del NaOH.
8. Se dejó esta mezcla durante la noche y luego se añadió agente de secado de sulfato de magnesio a la mezcla y se secó durante 4 horas.
9. Se retiró el éter residual en un rotavapor evaporado a vacío durante 15 minutos a 50 °C.
10. Se secó a vacío el producto final a 60 °C en una estufa de vacío durante 2 horas, dando como resultado una benzoxazina líquida no halogenada (marcada como "L-BOX") que contenía m-cresol, 3,5-xilidín-benzoxazina como componente principal.
- 10 El análisis reológico a 30 °C muestra que la viscosidad de la benzoxazina líquida no halogenada era 5 Pa·s.
Se preparó una mezcla de resina que contenía *meta-bisfenol-A* benzoxazina y la benzoxazina líquida no halogenada L-BOX del siguiente modo (meta-bisfenol A benzoxazina 70:30 benzoxazina líquida, en relación másica).
 1. Se desgasificaron 12,0 g de benzoxazina líquida y 28,0 g de meta-bisfenol-A benzoxazina por separado en una estufa de vacío a 110 °C durante 90 minutos.
 2. Se añadieron 9,0 g de la benzoxazina líquida desgasificada y 21,0 g de la meta-bisfenol-A benzoxazina desgasificada a un frasco de 250 mL.
 3. Se sumergió la mezcla de materiales en un baño de aceite a 90 °C durante 30 minutos y luego se agitó a 90 °C durante 45 minutos.
 4. Se retiró la mezcla del baño de aceite y se vertió en placas de aluminio.
 5. Se desgasificaron las placas de benzoxazina mezclada en una estufa de vacío a 110 °C durante 90 minutos.
- Se curaron las mezclas de benzoxazina desgasificadas usando el siguiente ciclo de curado: 25 °C a 180 °C a 1 °C min⁻¹, mantenimiento durante 2 h, 180 °C a 200 °C a 1 °C min⁻¹, mantenimiento durante 2 h, 200 °C a 25 °C a 2 °C min⁻¹.
- La menor viscosidad de la benzoxazina monofuncional no halogenada proporciona una mejora significativa en el procesamiento de una formulación 70:30 de meta-bisfenol-A benzoxazina y benzoxazinona monofuncional con respecto a meta-bisfenol-A benzoxazina pura. Esto se ha observado en tanto la formación de película de resina para la formación de material preimpregnado como también cuando las películas se aplicaron a una tela de carbono. Se llevó a cabo la formación de película de resina usando una cuchilla convencional sobre la herramienta de recubrimiento de placa sobre un papel antiadherente basado en silicio.
- Se produjeron películas de resina usando la mezcla de resina de benzoxazinona tratada anteriormente. Las películas de resina no mostraron signos de pérdida de resina del papel antiadherente durante el proceso de formación de película. Se observó cierta pegajosidad a temperatura ambiente y la película de resina se pudo plegar y doblar, no rompiéndose ninguna de la resina del papel antiadherente.
- Esto se comparó favorablemente con cuando el bisfenol-A benzoxazina se cubrió en película en las mismas condiciones. Con bisfenol-A benzoxazina, se perdió la película del papel antiadherente tratado con silicio al enrollar la película. Esto significa que cualquier material preimpregnado fabricado de la película sería de calidad mala e incoherente.

Ejemplo 2

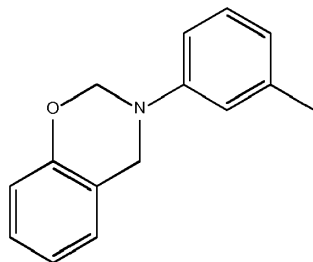
- 40 Se prepararon las siguientes cuatro benzoxazinas monofuncionales haciendo reaccionar fenol, paraformaldehído y una amina seleccionada de anilina, o-toluidina, m-toluidina y p-toluidina.



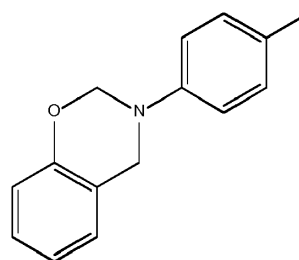
Basada en anilina



Basada en o-toluidina



Basada en m-toluidina



Basada en p-toluidina

Se encontró el estado físico de las benzoxazinas a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) del siguiente modo:

- | | |
|----------------------------|--|
| 1.) Basadas en anilina | Líquidas con algunas partículas sólidas que aparecen a un lado del frasco de vidrio después de un mes. |
| 2.) Basadas en o-toluidina | Líquidas |
| 3.) Basadas en m-toluidina | Líquidas pero solidificaron después de 7,5 semanas. |
| 4.) Basadas en p-toluidina | Líquidas pero solidificaron después del secado en estufa de vacío durante la preparación. |

- 5 La **FIG. 2** muestra el análisis de TGA de estas benzoxazinas. Las benzoxazinas basadas en p-toluidina y basadas en o-toluidina no fueron estables en el intervalo de temperatura de 180°C a 250°C .

- 10 Se prepararon mezclas de bisfenol-A benzoxazinas y cada una de las benzoxazinas monofuncionales sintetizadas según la relación ponderal 30:70 entre benzoxazina monofuncional y bisfenol-A benzoxazina. También se preparó una mezcla 30:70 de la benzoxazina monofuncional líquida L-BOX preparada en el Ejemplo 1 y bisfenol-A benzoxazina. Entonces se curaron las muestras de resina según el siguiente ciclo de curado: calentamiento hasta 180°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantenimiento durante 2 h, 180°C a 200°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantenimiento durante 2 h. Las T_g de las muestras de resina curada se midieron por un método de análisis dinámico-mecánico (DMA) y se informan en la Tabla 1.

TABLA 1

Benzoxazina monofuncional (30)	Bis-A benzoxazina (70)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
L-BOX		187
Basada en anilina		161
Basadas en o-toluidina		153
Basadas en m-toluidina		174
Basadas en p-toluidina		159

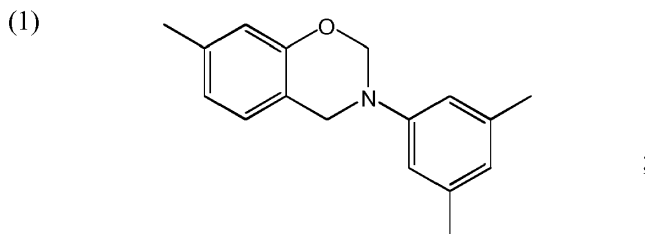
Como se puede apreciar de la Tabla 1, la T_g curada de la muestra de resina que contiene L-BOX es superior a la de las otras muestras de resina. Esto significa que L-BOX se puede utilizar a temperaturas más altas después del

curado. Por tanto, se encontró que las benzoxazinas basadas en p-toluidina y basadas en o-toluidina no fueron estables durante el ciclo de curado, y mostraron pérdida de peso superior a 15 % en este intervalo de temperatura como se ha determinado por TGA. Como tales, no son adecuadas para formar materiales preimpregnados y estructuras de material compuesto.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende más de 80 % en masa de una mezcla de benzoxazina, comprendiendo dicha mezcla de benzoxazinona:

- 5 (A) un compuesto de benzoxazinona no halogenada, en forma líquida en el intervalo de temperatura de 20 °C-30 °C y seleccionada de la siguiente Estructura 1



y

(B) un componente de benzoxazinona multifuncional que comprende uno o más compuestos de benzoxazinona con funcionalidad 2 o superior.

- 10 2. La composición curable de la reivindicación 1, en donde la relación másica entre (A) y (B) es desde 50:50 hasta 10:90.

3. La composición curable de la reivindicación 1 o 2, en donde la composición presenta una T_g no curada de temperatura ambiente (20 °C-30 °C) o inferior como se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

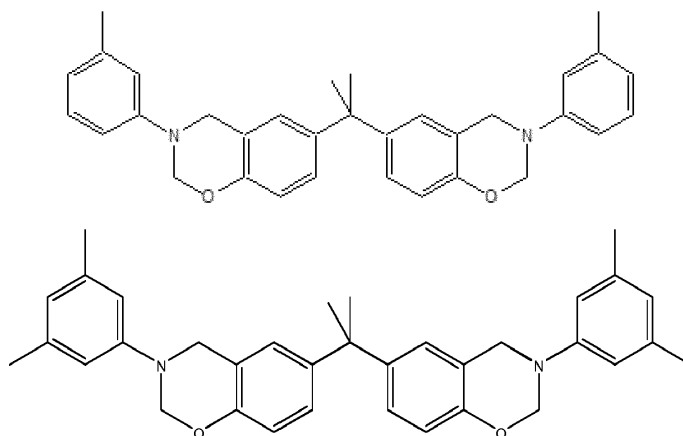
- 15 4. La composición curable de la reivindicación 1 o 2, en donde la composición tiene viscosidad de 5 Pa·s o inferior, preferentemente 1 Pa·s o inferior, a temperatura de procesamiento en el intervalo de 100 °C-150 °C.

5. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente de benzoxazinona multifuncional (B) es una benzoxazina difuncional, y la relación ponderal entre benzoxazina monofuncional y benzoxazina difuncional es 30:70.

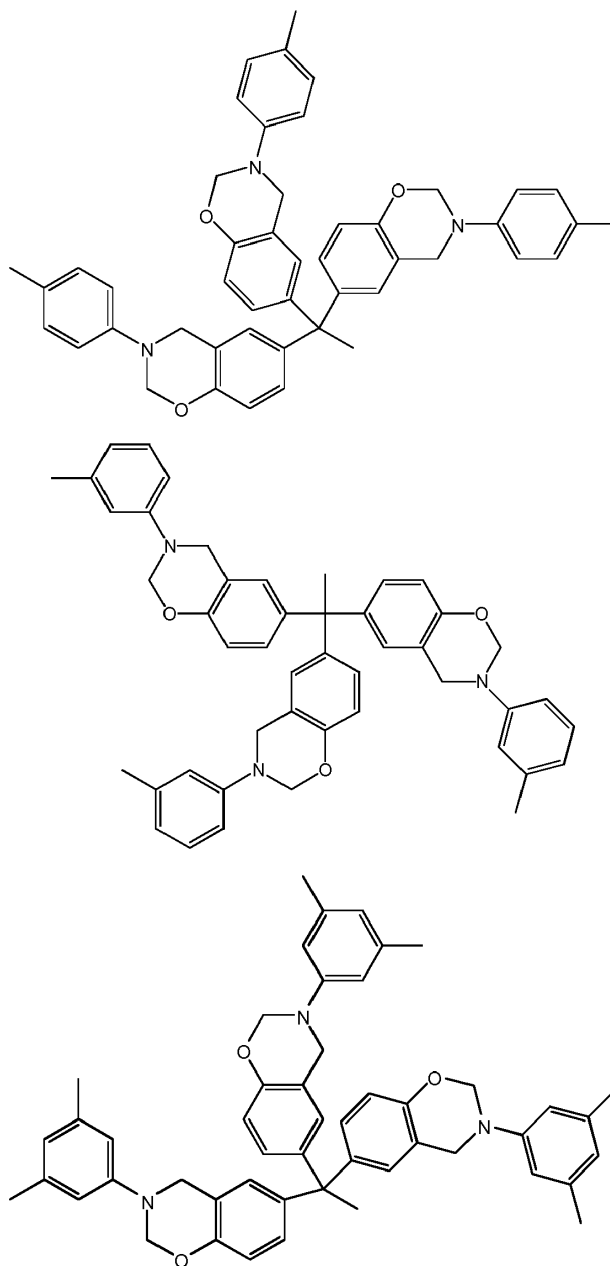
- 20 6. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la mezcla de benzoxazinona comprende el compuesto de benzoxazinona líquida de la Estructura 1 y un compuesto de benzoxazinona trifuncional, y la relación másica entre la benzoxazina líquida y la benzoxazina trifuncional es desde 50:50 hasta 10:90.

- 25 7. La composición curable de la reivindicación 1 o 2, en donde el componente de benzoxazinona multifuncional (B) comprende una combinación de un compuesto de benzoxazinona difuncional y un compuesto de benzoxazinona trifuncional, y el compuesto de benzoxazinona trifuncional está presente en una cantidad de no superior a 25 % en peso basado en el peso total de la mezcla de benzoxazina.

8. La composición curable de la reivindicación 5 o 7, en donde el compuesto de benzoxazinona difuncional se selecciona de:

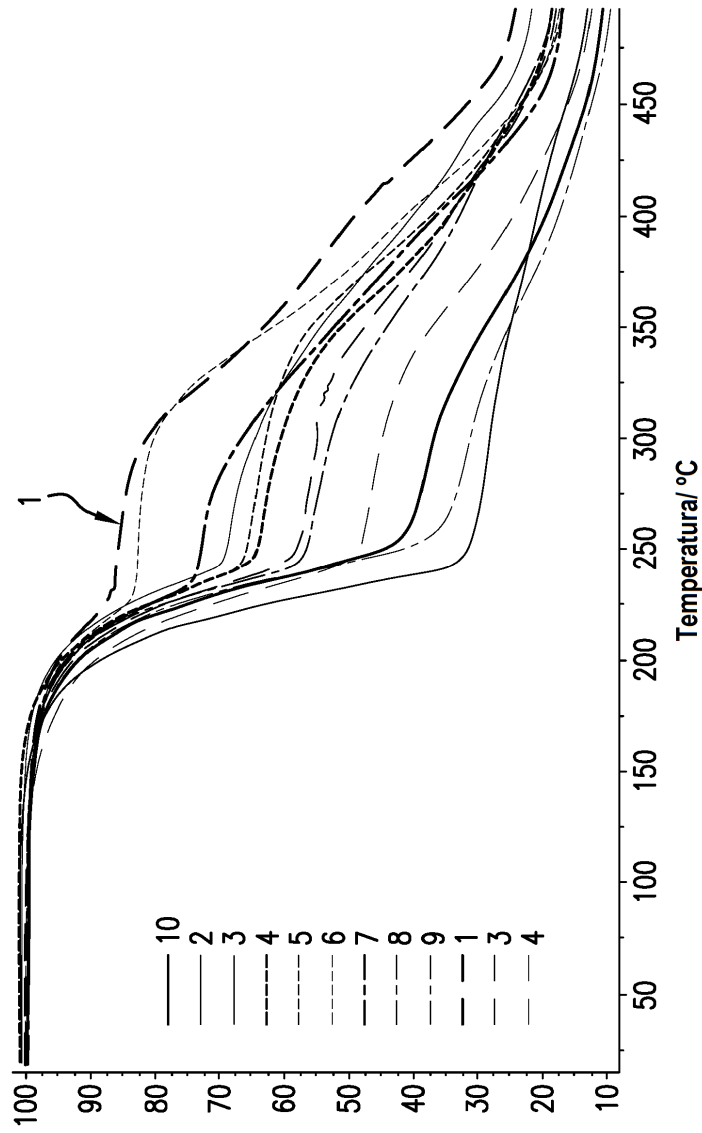


- 30 9. La composición curable de la reivindicación 6 o 7, en donde el compuesto de benzoxazinona trifuncional se selecciona de:



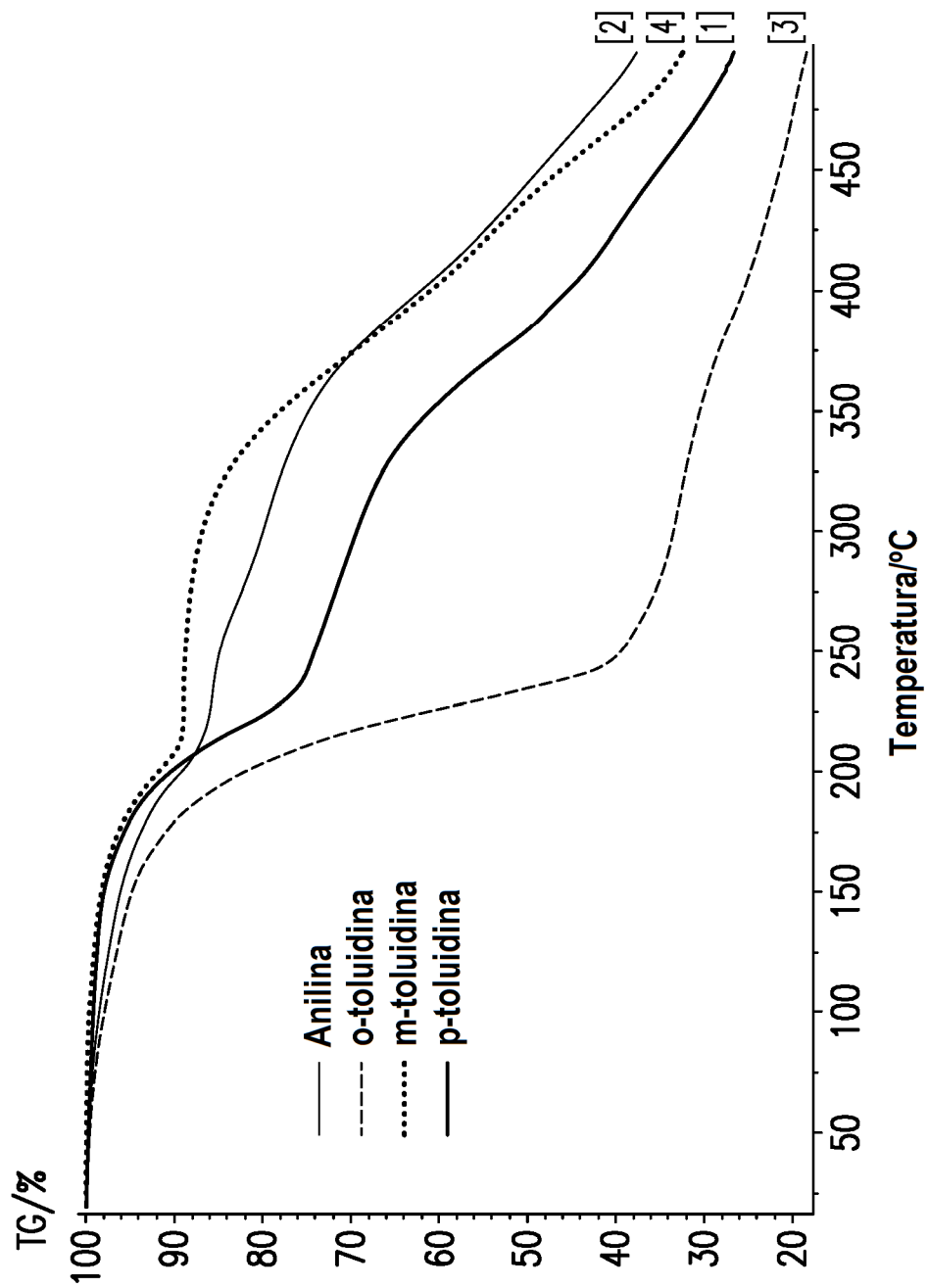
10. La composición curable de cualquier reivindicación precedente, en donde la composición curable carece de o
5 contiene menos de 5 % en peso, basado en el peso total de la composición, de cualquier resina termoestable seleccionada de epoxi, éster de cianato, bismaleimida y fenol-formaldehído.
11. La composición curable de cualquier reivindicación precedente, en donde la composición curable carece de cualquier disolvente orgánico.
12. Un material compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas o infundidas con la composición curable
10 según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Un método de formación de un material preimpregnado que comprende:
 - (i) formar al menos una película de resina continua de la composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 5 a 11; y
 - (ii) presionar la película de resina continua sobre una capa de fibras de refuerzo con aplicación de calor para
15 impregnar la capa de fibras de refuerzo.
14. Un método de fabricación de una parte de material compuesto que comprende:

- (i) proporcionar una preforma que comprende un ensamblaje de fibras o capas de tela sobre una superficie de molde;
- (ii) infundir la preforma con la composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11; y
- (iii) curar la preforma infundida.



Análisis de TGA de benzoxazinas líquidas monofuncionales

FIG.1



Análisis de TGA de benzoxazinas líquidas monofuncionales

FIG.2