



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 765**

51 Int. Cl.:

**C08G 73/00** (2006.01)

**C08G 73/06** (2006.01)

**C08L 61/00** (2006.01)

**C08L 61/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08708491 .9**

96 Fecha de presentación : **31.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2115034**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54 Título: **Composición termoendurecible.**

30 Prioridad: **08.02.2007 EP 07101986**  
**08.02.2007 EP 07101988**  
**23.08.2007 EP 07114840**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.12.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.12.2010**

73 Titular/es: **Huntsman Advanced Materials**  
**(Switzerland) GmbH**  
**Klybeckstrasse 200**  
**4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Setiabudi, Frans**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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).

**COMPOSICIÓN TERMOENDURECIBLE****Descripción:**

Esta invención se refiere a una composición termoendurecible que comprende (a) 97,9 a 40  
5 por ciento en peso de al menos una bis(dihidrobenzoxazina) preparada por la reacción de  
un bisfenol insustituído o sustituido con al menos una posición insustituída en orto respecto  
a cada grupo hidroxilo, formaldehído y una amina primaria; (b) 2 a 50 por ciento en peso de  
al menos una poliamina orgánica; y (c) 0,1 a 10 por ciento en peso de al menos un cataliza-  
dor de curado, seleccionado del grupo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos  
10 fosfónicos que tienen al menos dos grupos ácidos y ningún otro grupo reactivo. La invención  
se refiere también al uso de esta composición para la fabricación de materiales cualesquiera  
con una resina curada de esta composición termoendurecible.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Se han empleado satisfactoriamente compuestos de benzoxazina para producir preregs,  
15 estratificados, material de moldeo, sistemas RTM (de moldeo con transferencia de resina),  
selladores, polvos de sinterización, artículos moldeados por colada, piezas estructurales  
compuestas, barnices, recubrimientos de superficies, componentes eléctricos y electrónicos  
por procesos de impregnación, recubrimiento, estratificación o moldeo. Tales resinas son  
dimensionalmente estables y tienen resistencia eléctrica y mecánica satisfactoria, contrac-  
ción baja, absorción baja de agua, temperaturas de transición vítrea medias a altas y pro-  
20 piedades satisfactorias de retención, en términos de propiedades mecánicas.

Los compuestos de benzoxazina pueden producirse fácilmente de diversas maneras bien  
conocidas por la reacción de bisfenoles con una amina primaria y formaldehído, con lo cual  
el proceso puede realizarse en presencia de disolventes (véanse por ejemplo los documen-  
25 tos US 5.152.993 o US 5.266.695) o en ausencia de disolventes (véase por ejemplo US  
5.543.516). La fabricación común y diversas posibilidades de curado que utilizan endurece-  
dores tales como novolacas, poliepóxidos o poliaminas opcionalmente junto con catalizado-  
res, o el curado catalítico y/o térmico así como las valiosas propiedades de las resinas  
hacen atractiva esta clase de resinas termoendurecibles.

EP 0 149 987 A2 describe una composición de resina termoendurecible con estabilidad  
30 mejorada al almacenamiento que comprende dihidrobenzoxazinas de polifenoles y una po-  
liamina reactiva o compuesto generador de poliamina. La composición se utiliza para la  
fabricación de artículos moldeados encapsulados o estratificados, o de recubrimientos. La  
composición se utiliza convenientemente como solución en disolventes orgánicos para apli-  
caciones de recubrimiento de superficies. La solución con poli(dihidrobenzoxazinas) y po-  
35 liaminas se estabiliza por formación de una sal de un ácido orgánico de las poliaminas,  
seleccionándose los ácidos de ácidos monocarboxílicos alifáticos preferiblemente volátiles.

El único propósito descrito de una adición de ácido orgánico es la estabilización de la solución a aproximadamente la temperatura ambiente.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los poliácidos orgánicos son catalizadores de curado excelentes para la polimerización de compuestos de bis(dihidrobencoxazina) y poliaminas orgánicas, proporcionando reactividad mejorada y tiempos de gel correspondientemente menores a temperaturas altas. Se encontró también que una composición que comprende compuestos de bis(dihidrobencoxazina), poliaminas orgánicas y un catalizador de poliácido orgánico tal como ácidos alquilenodicarboxílicos posee una latencia y estabilidad al almacenamiento anormalmente altas en lo que respecta a la reactividad incrementada. Los componentes añadidos pueden guardarse en un recipiente y transportarse hasta los usuarios, lo cual es una ventaja económica importante y mucho más cómoda para los usuarios. Adicionalmente, la procesabilidad y el control durante las operaciones de moldeo, tales como prensado, se mejora por la reducción del flujo debida a la mayor reactividad, dando así como resultado una exactitud dimensional mejorada. Los polímeros curados poseen una alta estabilidad térmica debido a sus elevadas temperaturas de transición vítrea y propiedades mecánicas y físicas satisfactorias. Las temperaturas de transición vítrea son incluso inesperadamente más altas cuando el curado se lleva a cabo en presencia de poliácidos orgánicos. Dependiendo de la selección de los monómeros, puede conseguirse incluso una combustibilidad reducida.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Un primer objeto de la invención es una composición termoendurecible que comprende, (a) 97,9 a 40 por ciento en peso de al menos una bis(dihidrobencoxazina) preparada por la reacción de un bisfenol insustituido o sustituido con al menos una posición orto insustituida respecto a cada grupo hidroxilo, formaldehído y una amina primaria; (b) 2 a 50 por ciento en peso de al menos una poliamina orgánica, y (c) 0,1 a 10 por ciento en peso de al menos un catalizador de curado, seleccionado del grupo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos que tienen al menos dos grupos ácidos y ningún otro grupo reactivo; en donde el porcentaje en peso se refiere a la cantidad total de componentes (a), (b) y (c) en la composición, con la condición de que (a), (b), y (c) se suman para dar 100 por ciento en peso; y (d) y opcionalmente otros componentes.

La expresión "ningún otro grupo reactivo" significa que únicamente están presentes en el ácido grupos ácido carboxílico, sulfónicos o fosfónicos y ningún otro grupo que pudiera interferir con la reacción de polimerización. Ejemplos de tales grupos interferentes son hidroxilo, tiol, amina o amida. En el contexto de esta invención, el término "amina" (en poliamina) abarca aminas reactivas tales como grupos amino secundarios o preferiblemente primarios.

En una primera realización preferida, la composición de acuerdo con la invención comprende

(a) 96,5 a 50, preferiblemente 96,5 a 60 y más preferiblemente 96 a 70 por ciento en peso de al menos una bis(dihidrobencoxazina),

5 (b) 3 a 42, preferiblemente 3 a 34, y más preferiblemente 3,5 a 25 por ciento en peso de al menos una poliamina orgánica; y

(c) 0,5 a 8, preferiblemente 0,5 a 6 y más preferiblemente 0,5 a 5 por ciento en peso de un catalizador de curado, seleccionado del grupo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos que tienen al menos dos grupos ácidos y ningún otro grupo reactivo.

10 Se ha encontrado que las resinas curadas con contenido menor de poliaminas aromáticas poseen temperaturas de transición vítrea y estabilidad térmica más altas, respectivamente. Tales composiciones termoendurecibles son además altamente reactivas a temperaturas elevadas. Por esta razón, en otra realización preferida, la composición de acuerdo con la invención comprende

15 (a) 97,9 a 80, preferiblemente 97 a 83 y más preferiblemente 96,5 a 85 por ciento en peso de al menos una bis(dihidrobencoxazina);

(b) 2 a 15, preferiblemente 2,5 a 12 y más preferiblemente 3 a 10 por ciento en peso de al menos una poliamina orgánica; y

20 (c) 0,1 a 5, preferiblemente 0,5 a 5 y más preferiblemente 0,5 a 5 por ciento en peso de un catalizador de curado, seleccionado del grupo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos que tienen al menos dos grupos ácidos y ningún otro grupo reactivo.

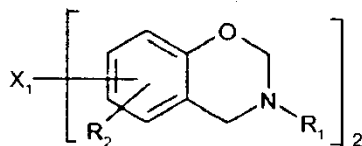
La composición de acuerdo con la invención se cura a temperaturas altas tales como por encima de 130°C. Los catalizadores de curado son útiles para acelerar el proceso de curado. Éstos se incorporan preferiblemente a niveles bajos para evitar la formación de productos volátiles de descomposición que podrían afectar a las propiedades de los plásticos termoendurecibles. En una realización muy preferida, la cantidad de catalizador de curado es 0,5 a 4 por ciento en peso.

Los catalizadores de curado preferidos son ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, ácidos polisulfónicos y ácidos polifosfónicos, que tienen 1 a 20, y preferiblemente 2 a 12  
30 átomos de carbono en el esqueleto. Los residuos alifáticos y aromáticos (el esqueleto) que enlazan los grupos ácidos) pueden contener heteroátomos y grupos tales como O, S, -N=, C=O, y -N(C<sub>1-4</sub>alquilo). Los residuos alifáticos y aromáticos pueden estar insustituídos o sustituidos con uno o más grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alcoxi o halógeno (F o Cl). Los ácidos pueden contener preferiblemente 1 a 4 y más preferiblemente 1 ó 2 grupos ácidos carboxílicos, sulfónicos o fosfónicos. El residuo alifático o aromático puede seleccionarse de alcanos, alquenos, cicloalcanos, heterocicloalcanos, cicloalquenos, heterocicloalquenos, compuestos aromáticos carbocíclicos o heterocíclicos, tales como C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alquileo, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alquenileo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>cicloalquileo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>heterocicloalquileo, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>arileno, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>heteroarileno. Un grupo  
35

preferido de ácidos se selecciona de los de fórmulas  $Y_1-C_nH_{2n}-Y_1$ ,  $Y_1-C_nH_{2n-2}-Y_1$ , e  $Y_1-C_6-C_{10}$ arileno- $Y_1$ , en donde  $Y_1$  se selecciona de los grupos  $-COOH$ ,  $-SO_3H$  o  $-PO_3H_2$ , y  $n$  es un número de 1 a 12, preferiblemente 1 a 6.

Algunos ejemplos preferidos de ácidos carboxílicos son ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido nonil- o dodecil-succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido naftaleno-dicarboxílico. Otros ejemplos son ácido metileno-disulfónico, ácido etileno-disulfónico, ácido benceno-1,4-disulfónico, ácido metileno-difosfónico, ácido etileno-difosfónico y ácido benceno-1,4-difosfónico.

- 10 Las bis(dihidrobencoxazinas) basadas en bisfenoles son bien conocidas, están disponibles comercialmente y pueden prepararse de acuerdo con métodos bien conocidos y publicados. Las bis(dihidrobencoxazinas) basadas en bisfenoles pueden corresponder a la fórmula I,



(I),

en donde

- 15  $R_1$  es  $C_1-C_{18}$ alquilo, o  $C_3-C_{12}$ cicloalquilo,  $C_3-C_{12}$ cicloalquil- $C_1-C_4$ alquilo,  $C_6-C_{18}$ arilo o  $C_6-C_{18}$ aril- $C_1-C_4$ alquilo, que están insustituídos o sustituidos con uno o más grupos  $C_1-C_6$ alquilo o grupos  $C_1-C_6$ alcoxi;

$R_2$  es hidrógeno, dialquilamino, alquiltio, alquilsulfonilo,  $C_1-C_{18}$ alquilo,  $C_1-C_{18}$ alcoxi,  $C_1-C_{18}$ alcoxialquilo,  $C_5-C_{12}$ cicloalquilo que está insustituído o sustituido con uno o más grupos  $C_1-C_6$ alquilo o grupos  $C_1-C_6$ alcoxi;  $C_6-C_{12}$ arilo que está insustituído o sustituido con uno o más grupos  $C_1-C_6$ alquilo o grupos  $C_1-C_6$ alcoxi; o  $C_7-C_{13}$ aralquilo que está insustituído o sustituido con uno o más grupos  $C_1-C_6$ alquilo o grupos  $C_1-C_6$ alcoxi;

- 20  $X_1$  es un enlace directo o un grupo bivalente formador de puente seleccionado de  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-S(O)_2-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NR_3-$ ,  $-O-C(O)-$ ,  $-O-C(O)-O-$ ,  $-SO_2-O-$ ,  $-O-SO_2-O-$ ,  $-NR_3-C(O)-$ ,  $-NR_3-C(O)-O-$ ,  $-NR_3-C(O)-NR_3-$ ,  $-NR_3SO_2-$ ,  $-NR_3SO_2-O-$ ,  $-O-SO_2NR_3-$ ,  $-NR_3SO_2-NR_3-$ ,  $-P(O)(OR_3)O-$ ,  $-OP(OR_3)O-$ ,  $-(O)P(OR_3)-$ ,  $-P(OR_3)-$ ,  $-P(R_3)-$ ,  $-O-(O)P(R_3)-O-$ ,  $C_1-C_{18}$ alquileno,  $C_2-C_{18}$ alquilideno,  $C_3-C_{12}$ cicloalquileno,  $C_3-C_{12}$ cicloalquilideno,  $-Si(OR_3)_2-$  y  $-Si(R_3)_2-$ ;

y

- 25  $R_3$  es H o  $C_1-C_{12}$ alquilo,  $C_5-$  o  $C_6$ -cicloalquilo,  $C_5-$  o  $C_6$ -cicloalquil-metilo o -etilo, fenilo, bencilo o 1-fenilet-2-ilo.

Cuando los radicales  $R_1$  a  $R_3$  son alquilo, alcoxi o alcoxialquilo, dichos radicales alquilo o alcoxi pueden ser de cadena lineal o ramificada y pueden contener 1 a 12, más preferiblemente 1 a 8 y muy preferiblemente 1 a 4 átomos C.

Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo y los diversos grupos isómeros pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo.

Grupos alcoxi adecuados son, por ejemplo, metoxi, etoxi, isopropoxi, n-propoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi y los diversos grupos isómeros pentiloxi, hexiloxi, heptiloxi, octiloxi, noniloxi, deciloxi, undeciloxi, dodeciloxi, trideciloxi, tetradeciloxi, pentadeciloxi, hexadeciloxi, heptadeciloxi y octadeciloxi.

Ejemplos de grupos alcoxialquilo son 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo y 4-etoxibutilo.

Cicloalquilo es preferiblemente  $C_5$ - $C_8$ cicloalquilo, especialmente  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo. Algunos ejemplos de los mismos son ciclopentilo, metilciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

Los grupos arilo son, por ejemplo, fenilo, naftilo y antrilo.

Aralquilo contiene preferiblemente de 7 a 12 átomos de carbono y especialmente de 7 a 11 átomos de carbono. El mismo puede ser, por ejemplo, bencilo, fenetilo, 3-fenilpropilo,  $\alpha$ -metilbencilo, 4-fenilbutilo o  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo.

$R_1$  es preferiblemente  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_5$ - $C_8$ cicloalquilo o  $C_5$ - $C_8$ cicloalquil- $C_1$ - $C_2$ alquilo que está insustituido o sustituido con uno o más grupos  $C_1$ - $C_4$ alquilo o grupos  $C_1$ - $C_4$ alcoxi,  $C_6$ - $C_{10}$ arilo o  $C_6$ - $C_{10}$ aril- $C_1$ - $C_2$ alquilo que está insustituido o sustituido con uno o más grupos  $C_1$ - $C_4$ alquilo o grupos  $C_1$ - $C_4$ alcoxi.

$R_1$  es más preferiblemente  $C_1$ - $C_6$ alquilo, o fenilo o bencilo que está insustituido o sustituido con uno o más grupos metilo o grupos metoxi.

De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula I en la cual  $R_1$  es isopropilo, iso- o terc-butilo, n-pentilo o fenilo, son muy preferidos.

$R_2$  en los compuestos de fórmula I es preferiblemente hidrógeno.

Cicloalquileno  $X_1$  puede ser un policicloalquileno que tiene 2 a 4 ciclos de carbono condensados y/o puenteados tales como biciclo-[2.2.1]-heptanileno o triciclo-[2,1,0]-decanileno.

$X_1$  es preferiblemente un enlace directo o más preferiblemente un grupo divalente formador de puente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -P(O)(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)-, -P(OR<sub>3</sub>)-, -P(R<sub>3</sub>)-,  $C_1$ - $C_2$ alquileno, y  $C_1$ - $C_{12}$ alquilideno, en donde  $R_3$  es  $C_1$ - $C_4$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo, fenilo o bencilo.

Se ha encontrado que los grupos formadores de puente que contienen S y P mejoran la resistencia a la inflamabilidad, y estos grupos pueden seleccionarse si se desea dicha resistencia.

$R_3$  es preferiblemente H,  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquil-metilo o -etilo, fenilo, bencilo o 1-fenilet-2-ilo. Si  $R_3$  es parte de los grupos -P(O)(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)-, -P(OR<sub>3</sub>)- y -P(R<sub>3</sub>), entonces preferiblemente el mismo no es hidrógeno.

$R_3$  es más preferiblemente  $C_1$ - $C_4$ alquilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo.

Algunos ejemplos especialmente preferidos para bisfenoles seleccionados utilizados para preparar bis(dihidrobencoxazinas) son 4,4'-bifenol, (4-hidroxifenil)<sub>2</sub>C(O) (DHBP), (4-hidroxifenil)éter, (4-hidroxifenil)tioéter, bisfenol A, bisfenol AP, bisfenol E, bisfenol H, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol Z, fenoltaleína y bi(4-hidroxifenil)tríciclo-[2,1,0]-decano.

- 5 Las poliaminas orgánicas comprenden grupos amina secundarios o preferiblemente grupos amina primarios -NH<sub>2</sub> o una mezcla de éstos. Los grupos amina secundarios pueden comprender grupos -NH-, que son un miembro de anillo que reemplaza un grupo -CH<sub>2</sub>- de un anillo de carbonos. Los grupos amina secundarios pueden comprender también grupos -NR-, en donde R es un residuo hidrocarbonado que tiene 1 a 8, preferiblemente 1 a 6, y en particular 1 a 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo y fenilo. Las poliaminas orgánicas pueden comprender 2 a 4, preferiblemente 2 ó 3 y muy preferiblemente 2 grupos amina primarios y/o secundarios.

- 10 El esqueleto de las poliaminas orgánicas puede comprender un residuo alifático, cicloalifático, aromático, aromático-alifático, heteroaromático o heteroaromático-alifático que tiene de 2 a 50, preferiblemente 2 a 30, y más preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono y adicionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo de -O-, -S-, -N= o -NR-, en donde R es un residuo hidrocarbonado que tiene 1 a 8 átomos de carbono. El esqueleto puede estar insustituido o sustituido con uno o más grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquilo, grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alcoxi, grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquiltio, grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>fluoroalquilo, -CN, o halógeno (F o Cl).

- 20 El residuo alifático puede ser alquileo lineal o ramificado, alktríilo o alktetrilo que tiene 2 a 30 átomos de carbono y opcionalmente está interrumpido por uno o más heteroátomos -O- o -NR-, en donde R es un residuo hidrocarbonado que tiene 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo. El alquileo lineal o ramificado es preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>alquileo, tal como etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3-, 2,3- y 1,4-butileno, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,3- y 2,4-pentileno, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,3-, 2,4-, 2,5- y 3,4-hexileno, y los isómeros de heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, dodecileno, tetradecileno, hexadecileno, octadecileno e eicosileno. Ejemplos de alquileo interrumpido por uno o más heteroátomo(s) (grupos) -NR- son N'-metiltrietileno-triamina y N",N"-dimetiltetraetileno-tetramina. Ejemplos de alquileo interrumpido por uno o más heteroátomos -O- son bis(aminoalquil)éteres de alquilenodíoles o polioxaalquilenodíoles, que pueden comprender 2 a 50, preferiblemente 2 a 30, y muy preferiblemente 2 a 20 unidades oxialquileo idénticas o diferentes, tales como polioxaetileno-díoles, polioxa-1,2-propileno-díoles, polioxa-1,4-butilenodíoles u oxaetileno- y oxapropileno-díoles mixtos. Bis(aminoalquil)éteres de polioxaalquileo-díoles, designados también como polioxaalquileo-diaminas, son conocidos y están disponibles comercialmente como Jeffamines<sup>®</sup>. El grupo aminoalquilo puede seleccionarse de aminoetilo, amino-1,2-propilo y amino-1,3-propilo.

Un esqueleto cicloalifático puede seleccionarse de anillos de carbono o anillos de carbono heteroatómicos (denominado en lo sucesivo esqueleto heterocíclico), en donde los heteroá-

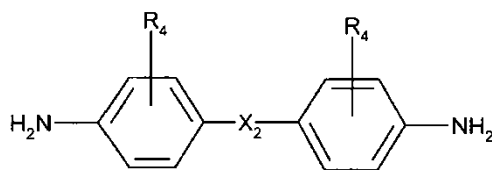
tomos pueden seleccionarse del grupo de -O-, -S-, -N= o -NR-, en donde R es un residuo hidrocarbonado que tiene 1 a 8 átomos de carbono. Los anillos pueden comprender 5 a 12, preferiblemente 5 a 8 y de modo especialmente preferido 5 ó 6 miembros de anillo. Los grupos amino pueden estar unidos al anillo directamente o por la vía de un grupo enlazador tal como metileno o etileno. Grupos amino secundarios -NH- pueden formar parte del anillo. El esqueleto cicloalifático puede comprender anillos cicloalifáticos y/o heterocíclicos condensados, o dichos anillos unidos unos a otros opcionalmente por un grupo enlazador tal como -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, metileno, etileno, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>alquilideno o C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>cicloalquilideno. Algunos ejemplos de poliaminas con esqueletos cicloalifáticos y heterocíclicos son 1,3-diamino-ciclopentano, 1,4-diamino-ciclohexano, isoforona-diamina, 4-aminopiperidina, piperazina, 4,4'-diaminobisciclohexano, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 2,2'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,4'-diamino-bisciclohexanosulfona y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano.

Esqueletos aromáticos y heteroaromáticos pueden comprender C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>areno o C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>heteroareno, en donde los heteroátomos pueden seleccionarse del grupo de -O-, -S-, -N= o -NR-, en donde R es hidrógeno o un residuo hidrocarbonado que tiene 1 a 8 átomos de carbono. Los esqueletos pueden comprender sistemas de anillos condensados o dos anillos enlazados uno a otro opcionalmente por un grupo enlazador tal como -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, metileno, etileno, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>alquilideno o C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>cicloalquilideno. Algunos ejemplos de poliaminas con esqueletos aromáticos y heteroaromáticos son benceno-1,4-diamina, naftaleno-2,7-diamina, 3-amino-pirrol, amino-indol, 1,4-diamino-benzofurano o -tiofeno.

En el contexto de esta invención, los esqueletos aromático-alifático y heteroaromático-alifático son residuos aromáticos y heteroaromáticos sustituidos con grupos alquileo tales como metileno o etileno, a los cuales están unidos grupos amino para formar poliaminas. Algunos ejemplos de poliaminas con esqueletos aromático-alifáticos y heteroaromático-alifáticos son 1-amino-2-aminometil-benceno, 1-amino-3-aminometil-benceno, 1-amino-4-aminometil-benceno, 1-amino-4-aminoetilbenceno, xilileno-diamina, 3-aminometil-pirrol, 3-aminoetil-pirrol, y 4,4'-diaminometil-bifenilo.

Se prefiere el esqueleto aromático de poliamina y puede comprender 6 a 20 átomos de carbono, y este esqueleto puede estar insustituido o sustituido con 1 a 4 grupos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo y/o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcoxi. La poliamina aromática puede contener 2 a 4 y más preferiblemente 2 grupos amino primarios. En una realización preferida, las poliaminas aromáticas comprenden benceno-1,4-diamina, naftaleno-diamina o bisfenil-diaminas. Las bisfenildiaminas corresponden preferiblemente a la fórmula II,





(II),

en donde

$R_4$  es hidrógeno,  $C_1$ - $C_4$ alquilo o  $C_1$ - $C_4$ alcoxi;

$X_2$  es un enlace directo o un grupo bivalente formador de puente seleccionado de -O-, -S-,  
 5 -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -NR<sub>3</sub>-,  $C_1$ - $C_{18}$ alquileno,  $C_2$ - $C_{18}$ alquilideno y  $C_3$ - $C_{12}$ cicloalquilideno; y  
 $R_3$  es H o  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquil-metilo o -etilo, fenilo, bencilo o 1-fenilet-2-ilo.

$R_3$  en la fórmula II puede tener independientemente los mismos significados preferidos que  $R_3$  en la fórmula I.

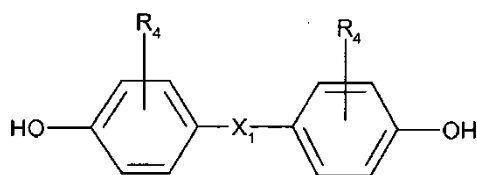
10 En una realización preferida,  $R_4$  es hidrógeno y  $X_2$  en un enlace directo, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, ciclohexilideno, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>- o -C(O)-.

Diaminas preferidas de fórmula II son 4-aminofenil)<sub>2</sub>C(O), 4,4'-diamino-difenilo, 4,4'-diamino-difeniléter, 4,4'-diamino-difeniltioéter, 4,4'-diamino-difenilsulfóxido, 4,4'-diamino-difenilsulfona, 4,4'-diamino-difenil-metano, 4,4'-diamino-difenil-1,2-etano, 4,4'-diamino-difenil-etilideno, 4,4'-diamino-difenil-2,2-propilideno, y 4,4'-diamino-difenil-2,2-ciclohexilideno.  
 15 Pueden seleccionarse diaminas con grupos formadores de puente que contienen azufre si se desea una mejora de resistencia alta a la inflamabilidad.

En otra realización preferida, la poliamina orgánica se selecciona de diaminas primarias de  $C_5$ - $C_8$ cicloalcanos o diaminas primarias de  $C_5$ - $C_8$ cicloalcanos unidas unas a otras opcionalmente por un grupo enlazador, tal como -S(O<sub>2</sub>)-, -C(O)-, metileno, etileno,  $C_2$ - $C_6$ alquilideno o  $C_5$ - $C_8$ cicloalquilideno.  
 20

En una realización preferida adicional, la poliamina orgánica se selecciona de diaminas primarias de polioxaalquilenos (Jeffamines®).

Las poliaminas aromáticas pueden utilizarse solas o en mezcla con compuestos aromáticos dihidroxilados. Los compuestos aromáticos dihidroxilados pueden comprender un esqueleto aromático que tiene 6 a 20 átomos de carbono y este esqueleto puede estar insustituido o sustituido con 1 a 4  $C_1$ - $C_4$ alquilo y/o  $C_1$ - $C_4$ alcoxi. En una realización preferida, el grupo aromático dihidroxilado se selecciona de hidroquinona, resorcinol, catecol, o de bisfenoles de fórmula III,  
 25



(III),

30

en donde

$R_4$  es hidrógeno,  $C_1$ - $C_4$ alquilo o  $C_1$ - $C_4$ alcoxi;

$X_1$  es un enlace directo o un grupo formador de puente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -NR<sub>3</sub>-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-O-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-NR<sub>3</sub>-, -NR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-, -NR<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>-, -NR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-NR<sub>3</sub>-, -P(O)(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)O-, -(O)P(OR<sub>3</sub>)-, -P(OR<sub>3</sub>)-, -P(R<sub>3</sub>)-, -O-(O)P(R<sub>3</sub>)-O-,  $C_1$ - $C_{18}$ alquileo,  $C_2$ - $C_{18}$ alquilideno,  $C_3$ - $C_{12}$ cicloalquilideno, -Si(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; y

$R_3$  es H o  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquil-metilo o -etilo, fenilo, bencilo o 1-fenilet-2-ilo.

10  $R_3$  en la fórmula III puede tener independientemente los mismos significados preferidos que  $R_3$  en la fórmula I.  $R_4$  es en particular hidrógeno o  $C_1$ - $C_4$ alquilo, tal como metilo o etilo.

$X_1$  en la fórmula III es preferiblemente un enlace directo o un grupo formador de puente bivalente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -NR<sub>3</sub>,  $C_1$ - $C_4$ alquileo (por ejemplo metileno o 1,2-etileno),  $C_2$ - $C_6$ alquilideno (por ejemplo etilideno, 1,1- o 2,2-propilideno, 1,1- o 2,2-butilideno, 1,1-, 2,2- o 3,3-pentileno, o 1,1-, 2,2- o 3,3-hexilideno) o  $C_5$ - $C_8$ cicloalquilideno (ciclopentilideno, ciclohexilideno o ciclooctilideno), en donde  $R_3$  es preferiblemente hidrógeno o  $C_1$ - $C_4$ alquilo.

Si se desea resistencia mejorada a la inflamabilidad,  $X_1$  en la fórmula III es un grupo bivalente formador de puente seleccionado de -S- y -S(O)<sub>2</sub>-.

20 Bisfenoles preferidos de fórmula III son 4,4'-bifenol, (4-hidroxifenil)<sub>2</sub>C(O) (DHBP), (4-hidroxifenil)éter, (4-hidroxifenil)tioéter, bisfenol A, bisfenol AP, bisfenol E, bisfenol H, bisfenol F, bisfenol S y bisfenol Z. Pueden seleccionarse bisfenoles con grupos formadores de puente que contienen azufre en caso de que se desee mejora de resistencia alta a la inflamabilidad.

25 La relación en peso de poliaminas orgánicas y compuestos dihidroxilados aromáticos puede ser de 99:1 a 1:99, preferiblemente 25:1 a 1:95, y más preferiblemente 90:1 a 1:90.

Las propiedades de las resinas termoendurecibles pueden adaptarse para ciertas aplicaciones por adición de aditivos usuales. Los aditivos siguientes son particularmente importantes: fibras reforzantes, tales como vidrio, cuarzo, carbono, fibras minerales y sintéticas (Keflar, Nomex), fibras naturales, tales como lino, yute, sisal, cáñamo en las formas usuales de fibras cortas, fibras en vellón, hilos, telas o esterillas;

30 plastificantes, especialmente compuestos de fósforo;

cargas minerales, tales como óxidos, carburos, nitruros, silicatos y sales, v.g. polvo de cuarzo, sílice fundida, óxido de aluminio, polvo de vidrio, mica, caolín, dolomita, negro de carbono o grafito;

35

pigmentos y colorantes;

microesferas huecas;

polvos metálicos;

retardantes de la llama;  
agentes antiespumantes;  
agentes deslizantes;  
tixotropos;

- 5 promotores de adhesión; y  
agentes de desmoldeo.

La composición termoendurecible de acuerdo con la invención puede comprender también un disolvente o una mezcla de disolventes, especialmente cuando se utiliza la misma como composición de laminación o composición de revestimiento de superficies. Ejemplos de  
10 disolventes que son particularmente adecuados incluyen metiletilcetona, acetona, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetil-formamida, pentanol, butano, dioxolano, isopropanol, metoxi-propanol, acetato de metoxi-propanol, dimetilformamida, glicoles, acetatos de glicol y tolueno, xileno. Las cetonas y los glicoles son especialmente preferidos. Típicamente, la composición de laminación contendrá 20 a 30% en peso, preferiblemente 30% en peso, de un  
15 disolvente.

La composición termoendurecible de acuerdo con la invención puede curarse o pre-curarse a temperaturas de aproximadamente 130 a 240°C, preferiblemente 150 a 220°C y en particular 160 a 200°C para la fabricación de prepregs, estratificados o procesos de moldeo por fusión en caliente.  
20 La composición termoendurecible de acuerdo con la invención puede utilizarse por ejemplo para la fabricación de materiales compuestos a partir de prepregs o resinas en etapa B, y sistemas RTM (moldeo por transferencia de resina).

Las composiciones termoendurecibles de acuerdo con la invención pueden utilizarse por ejemplo como resinas de colada exentas de disolvente, resinas de recubrimiento de superficies, resinas de laminación, resinas de moldeo, resinas revestidas, resinas encapsuladas y  
25 adhesivos para producir artículos moldeados o recubiertos o materiales compuestos para la industria eléctrica y electrónica, de automoción y aeroespacial, o para protección superficial de artículos cualesquiera, v.g. tuberías y oleoductos.

El curado de la composición y un proceso de impregnación y laminación se explica a continuación:  
30

- (1) se aplica una formulación que contiene benzoxazina a o se impregna en un sustrato por laminación, inmersión, pulverización, otras técnicas conocidas y/o combinaciones de las mismas. El sustrato es típicamente una esterilla de fibras tejida o no tejida que contiene, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de carbono o minerales, o papel.  
35 (2) El sustrato impregnado se lleva a "etapa B" por calentamiento a una temperatura suficiente para evaporar el disolvente (si está presente) de la formulación de benzoxazina y curar parcialmente la formulación de benzoxazina, de tal modo que el sustrato impregnado pueda manipularse fácilmente. El paso a la "etapa B" se lleva a cabo usualmente a una

temperatura de 80°C a 220°C y durante un tiempo de 1 minuto a 15 minutos. El sustrato impregnado que resulta del paso por la "etapa B" se conoce como "prepreg". La temperatura es muy comúnmente 100°C para materiales compuestos y 130°C hasta 200°C para estratificados eléctricos.

5 (3) Se apilan unas encima de otras una o más hojas de prepreg; esto puede hacerse en capas alternantes con una o más hojas de un material conductor, tal como lámina delgada de cobre, si se desea un estratificado eléctrico.

(4) Las hojas extendidas se prensan a temperatura y presión elevadas durante un tiempo suficiente para curar la resina y formar un estratificado. La temperatura de este paso de  
10 estratificación está comprendida usualmente entre 100°C y 240°C, y más a menudo está comprendida entre 165°C y 190°C. El paso de estratificación puede llevarse a cabo también en dos o más etapas, tales como una primera etapa entre 100°C y 150°C y una segunda etapa entre 165°C y 190°C. La presión es usualmente de 50 N/cm<sup>2</sup> a 500 N/cm<sup>2</sup>. El paso de estratificación se lleva a cabo usualmente durante un tiempo de 1 minuto a 200 minutos, y  
15 más a menudo durante 45 minutos a 90 minutos. El paso de laminación puede llevarse a cabo opcionalmente a temperaturas más elevadas durante tiempos más cortos (tal como en procesos de estratificación continuos) o durante tiempos más largos a temperaturas más bajas (tal como en procesos de prensado con baja energía).

(5) Opcionalmente, el estratificado resultante, por ejemplo, un estratificado chapado de co-  
20 bre, puede someterse a post-tratamiento por calentamiento durante cierto tiempo a temperatura elevada y a la presión atmosférica. La temperatura de post-tratamiento está comprendida usualmente entre 120°C y 250°C. El tiempo de post-tratamiento está comprendido usualmente entre 30 minutos y 12 horas,

Los sustratos sólidos para propósitos de recubrimiento pueden seleccionarse de metal,  
25 aleaciones metálicas, madera, vidrio, minerales tales como silicatos, corindón o nitruro de boro, y plásticos.

Las resinas curadas poseen una elevada resistencia química, resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, durabilidad, dureza, tenacidad, flexibilidad, resistencia o estabilidad a la temperatura (temperaturas de transición vítrea altas), combustibilidad reducida, adhesión  
30 a los sustratos y resistencia a la desestratificación.

Otro objeto es el uso de una composición termoendurecible de acuerdo con la invención para la fabricación de un artículo moldeado, un recubrimiento de superficies, un material compuesto y un estratificado.

Un objeto adicional de la invención son productos curados fabricados a partir de la composición termoendurecible de acuerdo con la invención.  
35

#### EJEMPLOS

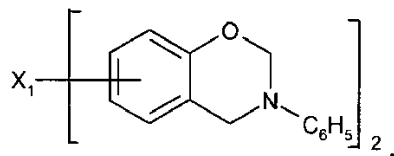
Los ejemplos siguientes explican la invención.

### A) Preparación de composiciones termoendurecibles

#### Ejemplo A1:

Una mezcla sólida (partes en peso) de benzoxazina, diamina aromática y ácido adípico se funde a 130-140°C con agitación concienzuda. El tiempo de gel de dicha mezcla homogénea se mide en una placa caliente a 180°C. La mezcla se cura en un horno a 200°C durante 90 minutos. Los resultados se dan en la Tabla 1.

La bisfenol-F-benzoxazina corresponde a la fórmula



en donde  $X_1$  es  $-CH_2-$ .

Tabla 1

	Comparación	A1
bisfenol-F-benzoxazina	10	10
4,4'-diamino-difenilsulfona	0,38	0,38
ácido adípico	-	0,38
tiempo de gel/180°C (s)	1166	180
DSC 30-350°C, 20°C/min		
comienzo (°C)	225	179
pico T (°C)	243	203
Entalpía (J/g)	215	274
T <sub>g</sub> después de 90 min/200°C	166	179

#### Ejemplo A2:

Se repite el Ejemplo A1 y se utiliza 2,2'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano en lugar de 4,4'-diamino-difenilsulfona. El curado se lleva a cabo adicionalmente durante una hora a 200°C y 2 horas a 220°C. Los resultados se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

	Comparación	A2
bisfenol-F-benzoxazina	5	5
2,2'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano	0,6	0,6
ácido adípico	-	0,2
tiempo de gel/180°C (s)	562	76

DSC 30-350°C, 20°C/min		
comienzo (°C)	198	173
pico T (°C)	233	220
Entalpía (J/g)	192	192
T <sub>g</sub> después de 90 min/200°C	150	166
T <sub>g</sub> después de 1 h/200°C + 2 h/220°C	163	172

Ejemplo A3:

- Se repite el Ejemplo A1 y se utiliza polioxipropileno-diamina (Jeffamine) en lugar de 4,4'-diamino-difenilsulfona. El tiempo de gel de dicha mezcla homogénea se mide en una placa caliente a 170°C. El curado se lleva a cabo adicionalmente durante una hora a 200°C y 2 horas a 220°C. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

	Comparación	A3
bisfenol-F-benzoxazina	3,5	3,5
polioxipropileno-diamina	0,6	0,6
ácido adípico	-	0,2
tiempo de gel/170°C (s)	180	70
DSC 30-350°C, 20°C/min		
comienzo (°C)	160	137
pico T (°C)	213	194
Entalpía (J/g)	136	82
T <sub>g</sub> después de 90 min/200°C	142	145
T <sub>g</sub> después de 1 h/200°C + 2 h/220°C	158	173

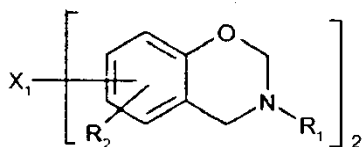
- Observaciones: La velocidad de reacción aumentada (tiempo de gel más corto), cuando se utiliza ácido adípico como catalizador de curado, da como resultado un tiempo de gel mucho más corto. Las muestras curadas exhiben una temperatura de transición vítrea muy alta.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición termoendurecible que comprende,
  - (a) 97,9 a 40 por ciento en peso de al menos una bis(dihidrobencoxazina) preparada por la reacción de un bisfenol insustituido o sustituido con al menos una posición orto insustituida respecto a cada grupo hidroxilo, formaldehído y una amina primaria;
  - (b) 2 a 50 por ciento en peso de al menos una poliamina orgánica, y
  - (c) 0,1 a 10 por ciento en peso de al menos un catalizador de curado, seleccionado del grupo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos que tienen al menos dos grupos ácidos y ningún otro grupo reactivo;
- 10 en donde el porcentaje en peso se refiere a la cantidad total de componentes (a), (b) y (c) en la composición, con la condición de que (a), (b), y (c) se suman para dar 100 por ciento en peso; y
- (d) y opcionalmente otros componentes.
2. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el o los catalizadores de curado (C) se selecciona(n) de ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, ácidos polisulfónicos o ácidos polifosfónicos, que tienen 1 a 20 átomos de carbono en el esqueleto.
3. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el catalizador corresponde a compuestos de fórmulas  $Y_1-C_nH_{2n}-Y_1$ ,  $Y_1-C_nH_{2n-2}-Y_1$  y  $Y_1-C_6-C_{10}arylen-Y_1$ , en donde  $Y_1$  se selecciona de los grupos  $-COOH$ ,  $-SO_3H$  o  $-PO_3H_2$  y n es un número de 1 a 12.
4. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende
  - (a) 96,5 a 50, preferiblemente 96,5 a 60 y más preferiblemente 96 a 70 por ciento en peso de al menos una bis(dihidrobencoxazina),
  - (b) 3 a 42, preferiblemente 3 a 34, y más preferiblemente 3,5 a 25 por ciento en peso de al menos una poliamina orgánica; y
  - (c) 0,5 a 8, preferiblemente 0,5 a 6 y más preferiblemente 0,5 a 5 por ciento en peso de un catalizador de curado, seleccionado del grupo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos que tienen al menos dos grupos ácidos y ningún otro grupo reactivo.
5. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende
  - (a) 97,9 a 80, preferiblemente 97 a 83 y más preferiblemente 96,5 a 85 por ciento en peso de al menos una bis(dihidrobencoxazina);
  - (b) 2 a 15, preferiblemente 2,5 a 12 y más preferiblemente 3 a 10 por ciento en peso de al menos una poliamina orgánica; y

(c) 0,1 a 5, preferiblemente 0,5 a 5 y más preferiblemente 0,5 a 5 por ciento en peso de un catalizador de curado, seleccionado del grupo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos que tienen al menos dos grupos ácidos y ningún otro grupo reactivo.

6. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende cómo componente (a) bis(dihidrobenzoxazinas) de fórmula I,



(I),

en donde

$R_1$  es  $C_1$ - $C_{18}$ alquilo, o  $C_3$ - $C_{12}$ cicloalquilo,  $C_3$ - $C_{12}$ cicloalquil- $C_1$ - $C_4$ alquilo,  $C_6$ - $C_{18}$ arilo o  $C_6$ - $C_{18}$ aril- $C_1$ - $C_4$ alquilo, que están insustituídos o sustituidos con uno o más grupos  $C_1$ - $C_6$ alquilo o grupos  $C_1$ - $C_6$ alcoxi;

$R_2$  es hidrógeno, dialquilamino, alquiltio, alquilsulfonilo,  $C_1$ - $C_{18}$ alquilo,  $C_1$ - $C_{18}$ alcoxi,  $C_1$ - $C_{18}$ alcoxialquilo,  $C_5$ - $C_{12}$ cicloalquilo que está insustituído o sustituido con uno o más grupos  $C_1$ - $C_6$ alquilo o grupos  $C_1$ - $C_6$ alcoxi;  $C_6$ - $C_{12}$ arilo que está insustituído o sustituido con uno o más grupos  $C_1$ - $C_6$ alquilo o grupos  $C_1$ - $C_6$ alcoxi; o  $C_7$ - $C_{13}$ aralquilo que está insustituído o sustituido con uno o más grupos  $C_1$ - $C_6$ alquilo o grupos  $C_1$ - $C_6$ alcoxi;

$X_1$  es un enlace directo o un grupo bivalente formador de puente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -NR<sub>3</sub>-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-O-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-NR<sub>3</sub>-, -NR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-, -NR<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>-, -NR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-NR<sub>3</sub>-, -P(O)(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)O-, -(O)P(OR<sub>3</sub>)-, -P(OR<sub>3</sub>)-, -P(R<sub>3</sub>)-, -O-(O)P(R<sub>3</sub>)-O-,  $C_1$ - $C_{18}$ alquileno,  $C_2$ - $C_{18}$ alquilideno,  $C_3$ - $C_{12}$ cicloalquileno,  $C_3$ - $C_{12}$ cicloalquilideno, -Si(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; y

$R_3$  es H o  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquil-metilo o -etilo, fenilo, bencilo o 1-fenilet-2-ilo.

7. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 6, en donde  $R_1$  es  $C_1$ - $C_6$ alquilo, o fenilo o bencilo que está insustituído o sustituido con uno o más grupos metilo o grupos metoxi.

8. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 6, en donde  $R_2$  es hidrógeno.

9. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 6, en donde  $X_1$  es un enlace directo o un grupo bivalente formador de puente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -P(O)(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)-, -P(OR<sub>3</sub>)-, -P(R<sub>3</sub>)-,  $C_1$ - $C_2$ alquileno, y  $C_1$ - $C_2$ alquilideno, en donde  $R_3$  es  $C_1$ - $C_4$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo, fenilo o bencilo, y  $R_3$  tiene el significado dado en la reivindicación 6 (sic).



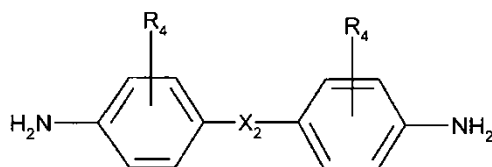
10. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 6, en donde  $R_3$  es H,  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquil-metilo o -etilo, fenilo, bencilo o 1-fenilet-2-ilo, con la salvedad de que  $R_3$  en los grupos  $-P(O)(OR_3)O-$ ,  $-OP(OR_3)O-$ ,  $-OP(OR_3)-$  y  $-P(R_3)-$  no es hidrógeno.

5 11. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliamina orgánica es una poliamina aromática, que comprende 6 a 20 átomos de carbono y está insustituida o sustituida con 1 a 4  $C_1$ - $C_4$ alquilo y/o  $C_1$ - $C_4$ alcoxi.

12. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliamina aromática tiene 2 a 4 y más preferiblemente 2 grupos amina primarios.

10 13. Una composición termoendurecible de acuerdo con las reivindicaciones 11 y 12, en donde la poliamina aromática comprende benceno-1,4-diamina, naftaleno-diamina o bisfenil-diaminas o cualquier mezcla de las mismas.

14. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 13, en donde las bisfenil-diaminas corresponden a la fórmula II,



(II),

15

en donde

$R_4$  es hidrógeno,  $C_1$ - $C_4$ alquilo o  $C_1$ - $C_4$ alcoxi;

$X_2$  es un enlace directo o un grupo bivalente formador de puente seleccionado de  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-S(O)_2-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NR_3-$ ,  $C_1$ - $C_{18}$ alquileno,  $C_2$ - $C_{18}$ alquilideno y  $C_3$ - $C_{12}$ cicloalquilideno; y

20  $R_3$  es H o  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquil-metilo o -etilo, fenilo, bencilo o 1-fenilet-2-ilo.

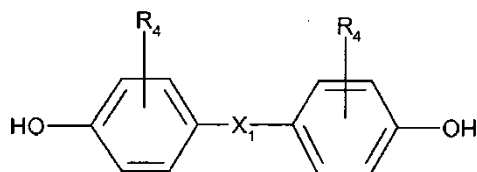
15. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliamina orgánica se selecciona de diaminas primarias de  $C_5$ - $C_8$ cicloalcanos y de diaminas primarias de  $C_5$ - $C_8$ cicloalcanos enlazados unos a otros directamente o por un grupo enlazador, preferiblemente  $-S(O)_2-$ ,  $-C(O)-$ , metileno, etileno,  $C_2$ - $C_6$ alquilideno o  $C_5$ - $C_8$ cicloalquilideno.

25

16. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliamina orgánica se selecciona de diaminas primarias de polioxaalquilenos.

17. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un compuesto aromático dihidroxilado, seleccionado de hidroquinona, resorcinol, catecol, o de bisfenoles de fórmula III,

30



(III),

en donde

$R_4$  es hidrógeno,  $C_1$ - $C_4$ alquilo o  $C_1$ - $C_4$ alcoxi;

$X_1$  es un enlace directo o un grupo formador de puente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -NR<sub>3</sub>-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-O-, -NR<sub>3</sub>-C(O)-NR<sub>3</sub>-, -NR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-, -NR<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>-, -NR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-NR<sub>3</sub>-, -P(O)(OR<sub>3</sub>)O-, -OP(OR<sub>3</sub>)O-, -(O)P(OR<sub>3</sub>)-, -P(OR<sub>3</sub>)-, -P(R<sub>3</sub>)-, -O-(O)P(R<sub>3</sub>)-O-,  $C_1$ - $C_{18}$ alquileo,  $C_2$ - $C_{18}$ alquilideno,  $C_3$ - $C_{12}$ cicloalquilideno, -Si(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; y

$R_3$  es H o  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquilo,  $C_5$ - o  $C_6$ -cicloalquil-metilo o -etilo, fenilo, bencilo o 1-fenilet-2-ilo.

18. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 17, en donde  $R_4$  es hidrógeno o  $C_1$ - $C_4$ alquilo.

19. Una composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 17, en donde  $X_1$  es un enlace directo o un grupo puente bivalente seleccionado de -O-, -S-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -NR<sub>3</sub>,  $C_1$ - $C_4$ alquileo,  $C_1$ - $C_6$ alquilideno o  $C_5$ - $C_8$ cicloalquilideno, en donde  $R_3$  es hidrógeno o  $C_1$ - $C_4$ alquilo, preferiblemente de -S-, y -S(O)<sub>2</sub>-.

20. Una composición termoendurecible de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 17, en donde la relación en peso de poliaminas orgánicas a compuestos aromáticos dihidroxilados está comprendida entre 99:1 y 1:99.

21. Uso de la composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de un artículo moldeado, un recubrimiento de superficies, un material compuesto o un estratificado.

22. Productos curados fabricados a partir de la composición termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1.