

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 853 948**

51 Int. Cl.:

**C07C 39/12** (2006.01)

**C07C 39/23** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08G 59/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013 PCT/US2013/025008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13122800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013 E 13749272 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2020 EP 2814802**

54 Título: **Mezcla de benzoxazina, epoxi y anhídrido**

30 Prioridad:

**17.02.2012 US 201261600032 P**

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

**20.09.2021**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS  
LLC (100.0%)**

**10003 Woodloch Forest Drive  
The Wodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**WANG, DONG;  
KINCAID, DEREK;  
KUANG, WENFENG;  
SUBRAHMANIAN, K. P. y  
ARGUELLES, LEO**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 853 948 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

Mezcla de benzoxazina, epoxi y anhídrido

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] Esta descripción se refiere a una composición libre de fenólico que contiene una benzoxazina, resina epoxi y anhídrido de ácido. La composición libre de fenoles es útil en una variedad de aplicaciones, tales como en un adhesivo, sellador, revestimiento, compuesto estructural o sistema de encapsulación para componentes electrónicos y eléctricos.

10

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Polímeros derivados de la polimerización de apertura de anillo de benzoxazinas compiten con fenólico, epoxi y otras resinas termoestables o termoplásticas en diversas aplicaciones, tales como en materiales preimpregnados, laminados, PWB, compuestos de moldeo, selladores, polvos sinterizados, artículos moldeados, compuestos estructurales y componentes eléctricos. Se ha demostrado que las benzoxazinas, que se sintetizan haciendo reaccionar un fenol con una amina y un aldehído en presencia o ausencia de un disolvente, son, al curar, dimensionalmente estables con buena resistencia eléctrica y mecánica, baja contracción, baja absorción de agua, y temperaturas de transición vítrea medias a altas.

15

20

[0003] Benzoxazinas también se han combinado con diversas resinas epoxi para producir composiciones curables (ver por ejemplo los Estados Unidos, Pat. N<sup>os</sup> 4,607,091 (Schreiber), 5,021,484 (Schreiber), 5,200,452 (Schreiber) y 5,443,911 (Schreiber)). Debido a que la resina epoxi reduce la viscosidad en estado fundido de la benzoxazina, se ha demostrado que estas mezclas son útiles en aplicaciones eléctricas, ya que la mezcla es capaz de manejar cargas de relleno más altas y al mismo tiempo mantener una viscosidad procesable. Sin embargo, un inconveniente del uso de tales mezclas es que normalmente son necesarias temperaturas de curado más altas debido a la adición del epoxi. Además, aunque estas mezclas exhiben altas temperaturas de transición vítrea después del curado, la resistencia y la rigidez generalmente se sacrifican en cierto grado.

25

30

[0004] Más recientemente, las mezclas de benzoxazinas y un dianhídrido se han probado (ver C. Jubsilp et al., "Property Enhancement of Polybenzoxazine Modified with Dianhydride", Polymer Degradation and Stability, 96, 1047-1053 (2011)). Estas mezclas están basadas en disolventes debido al alto punto de fusión y la mala procesabilidad del dianhídrido particular usado, el dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico. Por tanto, estas mezclas son menos deseables debido a la creación de huecos provocados por el escape de disolvente, el impacto medioambiental del disolvente vaporizado y la redeposición de moléculas desgasificadas en la superficie del artículo curado.

35

[0005] En Pat. de EE.UU. N<sup>o</sup> 6,207,786, se describen mezclas ternarias de benzoxazinas, resinas epoxi y resinas fenólicas. Sin embargo, se ha encontrado que la adición de resinas fenólicas a la mezcla a menudo reduce la densidad de reticulación durante el curado, lo que lleva a que los artículos curados tengan temperaturas de transición vítrea más bajas que las deseadas.

40

[0006] US 2006/0025509 A1 se refiere a compuestos de benzoxazina específicos que se pueden curar con epoxis y agentes de flujo para proporcionar materiales termoestables con utilidad particular como encapsulantes de subllenado sin flujo dentro de la industria del embalaje semi-conductor.

45

[0007] El documento CN 102153837 A está relacionado con una composición de resina epoxi modificada con benzoxazina que incluye resina de benzoxazina, resina epoxi, agente de curado de anhídrido ácido y acelerador de imidazol.

50

[0008] El documento JP 2011198844 A está dirigido a una película adhesiva para unir componentes electrónicos que comprende un compuesto epoxi, un compuesto polimérico reactivo que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con el compuesto epoxi, un agente de curado a base de anhídrido de ácido y un compuesto de benzoxazina.

55

[0009] El documento WO 2011/109463 A1 se refiere a una composición de resina termoendurecible que incluye un componente de benzoxazina que comprende dos o más compuestos monoméricos de benzoxazina y al menos una resina epoxi.

60

[0010] US 4,391,965 se refiere a un agente de curado de polianhídrido ácido policarboxílico modificado adecuado para el curado de resinas epoxi que se prepara haciendo reaccionar un anhídrido de ácido policarboxílico con un compuesto monohidroxi.

60

[0011] No obstante el estado de la tecnología, un objeto de la presente divulgación es proporcionar una mejor composición a base de benzoxazina que, tras el curado, es capaz de actuar térmicamente, mecánicamente y físicamente a altas temperaturas durante largos períodos de tiempo, por lo tanto haciéndolo útil en aplicaciones de alta temperatura dentro de diversas industrias, como las industrias aeroespacial, electrónica y automotriz.

65

## RESUMEN DE LA INVENCION

**[0012]** La presente divulgación proporciona una composición libre de fenólico que incluye una benzoxazina, resina epoxi y ácido anhídrido de acuerdo con la reivindicación 1.

**[0013]** La composición libre de fenólico de acuerdo con la presente descripción se puede usar en una variedad de aplicaciones tales como en un recubrimiento, adhesivo, sellante, o compuesto estructural para su uso en diversas industrias, tales como en el industrias aeroespacial, electrónica o automotriz.

## DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

**[0014]** Si aparece en este documento, por el término "que comprende" y sus derivados no pretenden excluir la presencia de cualquier componente adicional, paso o procedimiento, se divulgue o no en el presente documento. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" si aparece aquí, excluye el alcance de cualquier recitación subsiguiente de cualquier otro componente, paso o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad y el término "que consiste en", si se usa, excluye cualquier componente, paso o procedimiento que no esté específicamente delineado o listado. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

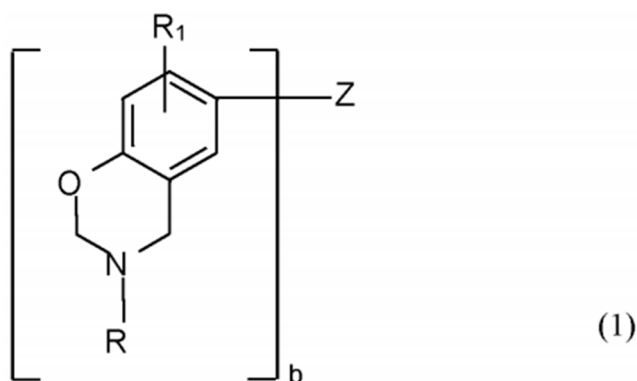
**[0015]** Los artículos "un" y "una" se utilizan en este documento para referirse a uno o a más de uno (es decir a al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "una benzoxazina" significa una benzoxazina o más de una benzoxazina. Las frases "en una realización", "según una realización" y similares generalmente significan que el rasgo, estructura o característica particular que sigue a la frase está incluida en al menos una realización de la presente invención, y puede incluirse en más de una realización de la presente divulgación. Es importante destacar que tales frases no se refieren necesariamente a la misma realización. Si la especificación establece que un componente o característica "puede", "pueden", "podría" o "podrían" incluirse o tener una característica, no es necesario que ese componente o característica en particular esté incluido o tenga la característica.

**[0016]** Se deberá entender también que la expresión "temperatura ambiente" si se usa en el presente documento es en el sentido de la temperatura del ambiente de trabajo circundante (por ejemplo la temperatura de la zona, edificio o sala, donde la composición curable se utiliza), exclusivo de cualesquiera cambios de temperatura que se producen como resultado de la aplicación directa de calor a la composición curable para facilitar el curado. La temperatura ambiente es típicamente entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 30°C.

**[0017]** También, como se usa en este documento, "libre de fenólico" significa que no hay resina fenólica o compuesto fenólico presente en la composición excepto por trazas que puede estar presente como impurezas en cualquiera de los componentes de la composición. Según la presente divulgación, cualquiera de dichas impurezas es inferior al 1% en peso, más preferiblemente inferior al 0,5% en peso y lo más preferiblemente inferior al 0,01% en peso con respecto al peso total de la composición libre de fenólicos.

**[0018]** De acuerdo con la presente descripción, la composición libre de fenólico contiene una benzoxazina. La benzoxazina, que imparte resistencia mecánica, baja absorción de agua y curabilidad térmica a la composición, puede ser cualquier monómero, oligómero o polímero curable que contenga al menos un resto benzoxazina.

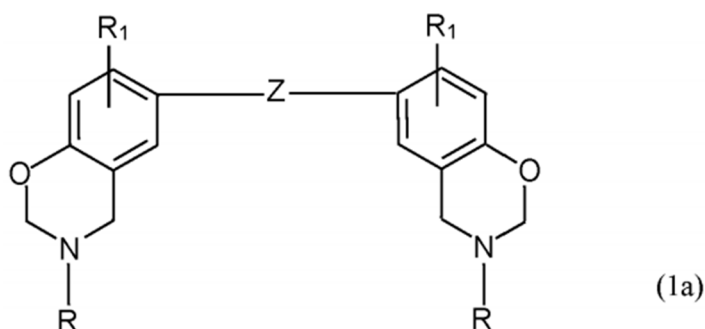
**[0019]** Por lo tanto, en una realización, la benzoxazina puede ser representada por la fórmula general



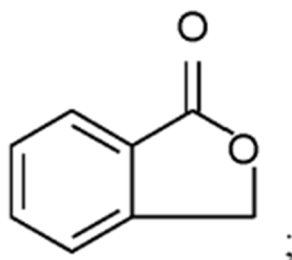
donde b es un número entero de 1 a 4; cada R es independientemente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> heteroarilo sustituido o no sustituido, un grupo carbocíclico C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, un grupo heterocíclico C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, o un grupo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquilo; cada R<sup>1</sup> es independientemente

hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno o un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo; y Z es un enlace directo (cuando b = 2), un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> heteroarilo sustituido o no sustituido, O, S, S=O, O=S=O o C=O. Los sustituyentes incluyen, pero no se limitan a hidroxilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, un C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcoxi, mercapto, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> heterocíclico, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> arilo, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> heteroarilo, halógeno, ciano, nitro, nitrona, amino, amido, acilo, oxiacilo, carboxilo, carbamato, sulfonilo, sulfonamida, y de sulfurilo.

[0020] En una realización particular dentro de la fórmula (1), la benzoxazina puede ser representado por la siguiente fórmula:

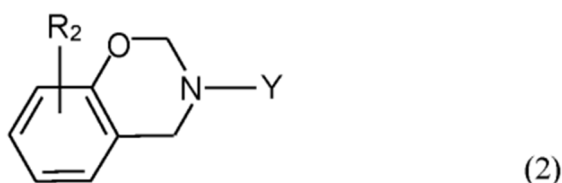


en donde Z se selecciona de un enlace directo, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, O, S, S=O, O=S=O y



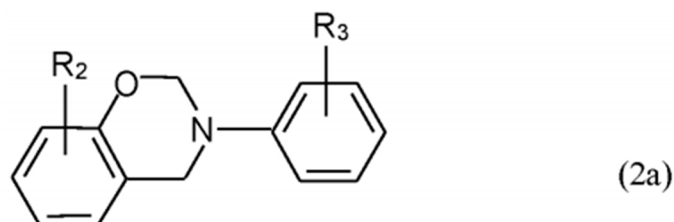
cada R es independientemente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, un grupo alilo o un C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> grupo arilo; y R<sup>1</sup> se define como anteriormente.

[0021] En otra realización, la benzoxazina puede abarcarse por la siguiente fórmula general



en donde Y es un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno, o fenilo sustituido o no sustituido; y cada R<sup>2</sup> es independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo o un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno. Los sustituyentes adecuados para fenilo son los expuestos anteriormente.

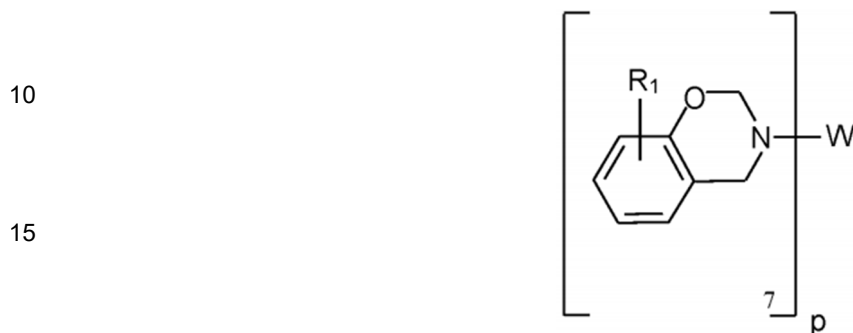
[0022] En una realización particular dentro de la fórmula (2), la benzoxazina puede ser representada por la siguiente fórmula



donde cada R<sup>2</sup> es independientemente un C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo o grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno, cada uno de los cuales está

opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más O, N, S, C=O, COO y NHC = O, y un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo; y cada R<sup>3</sup> es independientemente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo o C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alquenilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más O, N, S, C=O, COOH y NHC = o un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo.

5 **[0023]** Alternativamente, la benzoxazina puede ser abarcada por la siguiente fórmula general



25 donde p es 2, W se selecciona de entre bifenilo, metano de difenilo, isopropano difenilo, difenilo sulfuro, sulfóxido de difenilo, difenilsulfona, y la cetona de difenilo, y R<sup>1</sup> se define como anteriormente.

30 **[0024]** En la presente descripción, las combinaciones de benzoxazinas multifuncionales y benzoxazinas monofuncionales, o se pueden usar combinaciones de una o más benzoxazinas multifuncionales y una o más benzoxazinas monofuncionales.

35 **[0025]** Las benzoxazinas están disponibles comercialmente de varias fuentes incluyendo Huntsman Advanced Materials Americas LLC, Georgia Pacific Resinas Inc. y Shikoku Chemicals Corporation.

40 **[0026]** Las benzoxazinas se pueden obtener también por reacción de un compuesto de fenol, p. ej., bisfenol A, bisfenol F o fenoltaleína, con un aldehído, p. ej., formaldehído y una amina primaria, bajo condiciones en las que se elimina el agua. La relación molar de compuesto fenólico a reactivo aldehído puede ser de aproximadamente 1:3 a 1:10, alternativamente de aproximadamente 1:4: a 1:7. En otra realización más, la relación molar de compuesto fenólico a reactivo aldehído puede ser de aproximadamente 1:4,5 a 1:5. La relación molar de compuesto fenólico a amina reaccionante primaria puede ser de aproximadamente 1:1 a 1:3, alternativamente de aproximadamente 1:1,4 a 1:2,5. En otra realización más, la relación molar de compuesto fenólico a amina reaccionante primaria puede ser de aproximadamente 1:2,1 a 1:2,2.

45 **[0027]** Los ejemplos de aminas primarias incluyen: mono o diaminas aromáticas, aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas y monoaminas heterocíclicas; por ejemplo, anilina, o-, m- y p-fenilendiamina, bencidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, ciclohexilamina, butilamina, metilamina, hexilamina, alilamina, furfurilamina, etilendiamina y propilendiamina. Las aminas pueden, en su respectiva parte de carbono, estar sustituidas con C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo o alilo. En una realización, las aminas primarias son un compuesto que tiene la fórmula general R<sub>a</sub>NH<sub>2</sub>, en donde R<sub>a</sub> es alilo, fenilo sustituido o no sustituido, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo sustituido o no sustituido o C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquilo sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados sobre el grupo R<sub>a</sub> incluyen, pero no se limitan a amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo y alilo. En algunas realizaciones, pueden estar presentes de uno a cuatro sustituyentes en el grupo R<sub>a</sub>. En una realización particular, R<sub>a</sub> es fenilo.

50 **[0028]** De acuerdo con una realización, la benzoxazina se puede incluir en la composición libre de fenólico en una cantidad en el intervalo de entre aproximadamente 25% a aproximadamente 75% en peso, basado en el peso total de la composición libre de fenólico. En realizaciones en las que se desea una menor contracción durante el curado y un módulo más alto en el artículo curado, la benzoxazina puede incluirse en la composición libre de fenólicos en una cantidad en el rango de entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 25% en peso, basado en el peso total de la composición libre de fenólicos.

55 **[0029]** La composición libre de fenólico también contiene una resina epoxi. La resina epoxi, que aumenta la densidad de reticulación y reduce la viscosidad de la composición, puede ser cualquier compuesto que tenga un anillo de oxirano. En general, cualquier compuesto que contenga anillos de oxirano es adecuado para su uso como resina epoxi en la presente descripción, tal como los compuestos epoxi descritos en la patente de EE.UU. 5,476,748 que se incorpora aquí como referencia. La resina epoxi puede ser sólida o líquida. En una realización, la resina epoxi se selecciona de un compuesto de poliglicidil epoxi; un compuesto epoxi que no es de glicidilo; un compuesto de novolaca epoxi cresol; un compuesto de novolaca epoxi fenol y mezclas de los mismos.

**[0030]** El compuesto epoxi poliglicidil puede ser un poliglicidil-éter, poli( $\beta$ -metilglicidilo)éter, poliglicidil éster o poli( $\beta$ -metilglicidilo) éster. La síntesis y ejemplos de éteres de poliglicidilo, éteres de poli( $\beta$ -metilglicidilo), ésteres de poliglicidilo y ésteres de poli( $\beta$ -metilglicidilo) se describen en la patente de EE.UU. Nº 5,972,563, que se incorpora aquí como referencia. Por ejemplo, los éteres pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto que tiene al menos un grupo hidroxilo alcohólico libre y/o un grupo hidroxilo fenólico con una epiclorhidrina adecuadamente sustituida en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido seguido de un tratamiento alcalino. Los alcoholes pueden ser, p. ej., alcoholes acíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol y poli(oxietilen)glicoles superiores, propano-1,2-diol o poli(oxipropilen)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilen)glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, bistrimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol. Glicidil éteres adecuados pueden también obtenerse, sin embargo, a partir de alcoholes cicloalifáticos, como 1,3- o 1,4-dihidroxiciclohexano, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano o 1,1-bis(hidroximetilo)ciclohex-3-eno, o pueden poseer anillos aromáticos, como N,N-bis(2-hidroxietilo)anilina o p,p'-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano.

**[0031]** Particularmente importantes representantes de éteres de poliglicidilo o de éteres de poli( $\beta$ -metilglicidilo) se basan en fenoles monocíclicos, p. ej., en resorcinol o hidroquinona, en fenoles policíclicos, p. ej., en bis-(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)sulfona (bisfenol S), bisfenol A, F o S alcoxilado, bisfenol A, F o S extendido con triol, bisfenol A bromado, F o S, Bisfenol A, F o S hidrogenados, éteres glicidílicos de fenoles y fenoles con grupos o cadenas colgantes, sobre productos de condensación, obtenidos en condiciones ácidas, de fenoles o cresoles con formaldehído, tales como novolacas de fenol y novolacas de cresol, o sobre diglicidilos de siloxano.

**[0032]** Los ésteres de poliglicidilo y los ésteres de poli(P-metilglicidilo) se pueden producir haciendo reaccionar epiclorhidrina o diclorhidrina de glicerol o  $\beta$ -metilepiclorhidrina con un compuesto de ácido policarboxílico. La reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de bases. Los compuestos de ácido policarboxílico pueden ser, p. ej., ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado. Sin embargo, también es posible emplear ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, por ejemplo ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico. También se pueden utilizar ácidos policarboxílicos aromáticos como, p. ej., ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico o ácido piromelítico, o también aductos terminados en carboxilo, por ejemplo de ácido trimelítico y polioles, por ejemplo glicerol o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, pueden usarse.

**[0033]** En otra realización, la resina epoxi es un compuesto epoxi no glicidilo. Los compuestos epoxi no glicidilo pueden ser de estructura lineal, ramificada o cíclica. Por ejemplo, pueden incluirse uno o más compuestos epóxido en los que los grupos epóxido forman parte de un sistema de anillo alicíclico o heterocíclico. Otros incluyen un compuesto que contiene epoxi con al menos un grupo epoxiciclohexilo que está unido directa o indirectamente a un grupo que contiene al menos un átomo de silicio. Se describen ejemplos en la patente de EE.UU. Nº 5,639,413, que se incorpora aquí como referencia. Otros más incluyen epóxidos que contienen uno o más grupos de óxido de ciclohexeno y epóxidos que contienen uno o más grupos de óxido de ciclopenteno.

**[0034]** Compuestos epoxi no glicidilo particularmente adecuados incluyen los siguientes compuestos difuncionales epóxido no glicidilo en los que los grupos epóxido forman parte de un sistema de anillo alicíclico o heterocíclico: bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano, 3,4-epoxiciclohexil-metil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetil 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, di(3,4-epoxiciclohexilmetilo)hexanodioato, di(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), etilenbis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), etanodiol di(3,4-epoxiciclohexilmetilo).

**[0035]** Epóxidos no glicidílicos difuncionales muy preferidos incluyen epóxidos no glicidilo cicloalifáticos difuncionales, tales como 3,4-epoxiciclohexil-metil 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato y 2,2'-bis-(3,4-epoxiciclohexil)propano, siendo el primero más preferido.

**[0036]** En todavía otra realización, la resina epoxi es un compuesto de poli(N-glicidilo) o un compuesto de poli(S-glicidilo). Los compuestos de poli(N-glicidilo) se pueden obtener, p. ej., por deshidrocloración de los productos de reacción de la epiclorhidrina con aminas que contienen al menos dos átomos de hidrógeno de amina. Estas aminas pueden ser, p. ej., n-butilamina, anilina, toluidina, m-xililendiamina, bis(4-aminofenil)metano o bis(4-metilaminofenil)metano. Otros ejemplos de compuestos de poli(N-glicidilo) incluyen derivados de N,N'-diglicidilo de cicloalquilenureas, como etilenurea o 1,3-propilenurea, y derivados de N,N'-diglicidilo de hidantoínas, como 5,5-dimetilhidantoína. Ejemplos de compuestos de poli(S-glicidilo) son derivados de di-S-glicidilo derivados de ditioles, por ejemplo etano-1,2-ditioil o bis(4-mercaptometilfenil)éter.

**[0037]** También es posible emplear resinas epoxídicas en las que los grupos 1,2-epóxido están unidos a diferentes heteroátomos o grupos funcionales. Los ejemplos incluyen el derivado de N,N,O-triglicidilo de 4-aminofenol, el éter de glicidilo/éster de glicidilo de ácido salicílico, N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropilo)-5,5-dimetilhidantoína o 2-glicidiloxi-1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicidilhidantoin-3-ilo)propano.

**[0038]** También se pueden emplear otros derivados de epóxido, tales como dióxido de vinil ciclohexeno, dióxido de

limoneno, monóxido de limoneno, monóxido de vinil ciclohexeno, acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxi-6-metil ciclohexilmetil 9,10-epoxiestearato, y 1,2-bis(2,3-epoxi-2-metilproxi)etano.

**[0039]** Además, la resina epoxi puede ser un aducto pre-reaccionado de una resina epoxi, tales como los mencionados anteriormente, con endurecedores para resinas epoxi conocidas.

**[0040]** De acuerdo con una realización, la resina epoxi se puede incluir en la composición libre de fenólico en una cantidad en el intervalo de entre aproximadamente 10% a aproximadamente 70% en peso, basado en el peso total de la composición libre de fenólico. En otra realización, la resina epoxi puede incluirse en la composición libre de fenólicos en una cantidad en el intervalo de entre aproximadamente el 15% y aproximadamente el 60% en peso, basado en el peso total de la composición libre de fenólicos.

**[0041]** La composición libre de fenólico también contiene un anhídrido de ácido. El anhídrido de ácido, que imparte una mayor densidad de reticulación y propiedades térmicas, mecánicas y de resistencia al tiempo que reduce la temperatura de polimerización de la composición, es un aducto de dianhídrido modificado obtenido de la reacción de una di o poliamina flexible y un exceso de dianhídrido. Ejemplos de di- o poliaminas incluyen, pero no se limitan a alquilendiaminas tales como etano-1,2-diamina, propano-1,3-diamina, propano-1,2-diamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina y hexano-1,6-diamina, diaminas alifáticas que contienen estructuras cíclicas como 4,4'-metilendiciclohexanamina (DACHM), 4,4'-metilenbis(2-metilciclohexanamina) y 3-(aminometilo)-3,5,5-trimetilciclohexanamina (isoforona diamina (IPDA)); diamina aralifática como diamina de m-xililen (MXDA); aminas de poliéter, como la serie Jeffamine® de Huntsman International LLC o la serie de diamina Versalink de Air Products, polisiloxanos con función amina, como Fluid NH 15D de Wacker Chemie, o elastómeros con función amina, como Hypro 1300X42 de Emerald Performance Materials.

**[0042]** De acuerdo con una realización, el anhídrido de ácido se puede incluir en la composición libre de fenólico en una cantidad en el intervalo de entre aproximadamente 5% a aproximadamente 80% en peso, basado en el peso total de la composición libre de fenólico. En otra realización, el anhídrido de ácido puede incluirse en la composición libre de fenólicos en una cantidad en el intervalo entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 60% en peso, basado en el peso total de la composición libre de fenólicos.

**[0043]** En otra realización, la composición libre de fenólico puede contener opcionalmente uno o más aditivos. Los ejemplos de tales aditivos incluyen, pero no se limitan a un endurecedor, catalizador, agente reforzante, relleno y mezclas de los mismos. Según algunas realizaciones, se prefiere que la composición libre de fenólicos permanezca sustancialmente libre de disolvente para evitar los efectos potencialmente perjudiciales de la misma.

**[0044]** Los ejemplos de endurecedores que se pueden utilizar incluyen copolímeros basados en butadieno/acrilonitrilo, ésteres de butadieno/ácido (met)acrílico, copolímeros de injerto de butadieno/acrilonitrilo/estireno ("ABS"), copolímeros de injerto de butadieno/metacrilato de metilo/estireno ("MBS"), óxidos de poli(propileno), copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados en amina ("ATBN") y poliétersulfonas terminadas en hidroxilo, como PES 5003P, disponibles comercialmente de Sumitomo Chemical Company o RADEL® de Solvay Advanced Polymers, LLC, caucho y polímeros de capa de núcleo, tales como PS 1700, disponible comercialmente de Dow Chemical Company, partículas de caucho que tienen una estructura de capa de núcleo en una matriz de resina epoxi tal como resina MX-120 de Kaneka Corporation, resina Genioperal M23A de Wacker Chemie GmbH, resina epoxi modificada con caucho, p. ej., un aducto terminado en epoxi de una resina epoxi y un caucho de dieno o un caucho de dieno/nitrilo conjugado.

**[0045]** Los ejemplos de catalizadores que pueden utilizarse incluyen aminas, poliaminoamidas, imidazoles, fosfinas, y complejos metálicos de azufre orgánico que contienen ácido como se describe en el documento WO 200915488.

**[0046]** Ejemplos de material de relleno y agentes de refuerzo que pueden usarse incluyen sílice, nanopartículas de sílice predispersadas en resinas epoxi, alquitrán de hulla, betún, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras de amianto, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos minerales, mica, cuarzo en polvo, óxido de aluminio hidratado, bentonita, wollastonita, caolín, aerogel o polvos metálicos, p. ej., polvo de aluminio o polvo de hierro, y también pigmentos y colorantes, tales como negro de carbón, colores de óxido y dióxido de titanio, microglobos ligeros, tales como cenosferas, microesferas de vidrio, microbalones de carbono y polímero, agentes retardadores del fuego, agentes tixotrópicos, agentes de control de flujo, tales como siliconas, ceras y estearatos, que, en parte, también pueden usarse como agentes de desmoldeo, promotores de adhesión, antioxidantes y estabilizadores de luz, el tamaño de partículas y la distribución de muchos de ellos se puede controlar para variar las propiedades físicas y el rendimiento de las composiciones de la invención.

**[0047]** Si está presente, el aditivo puede añadirse a la composición libre de fenólico en una cantidad en el intervalo de entre aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% en peso, basado en el peso total de la composición libre de fenólico. En otras formas de realización, el aditivo se puede añadir a la composición libre de fenoles en una cantidad en el intervalo entre aproximadamente 2% y aproximadamente 20% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 5% y aproximadamente 15% en peso, basado en el peso total de la composición libre de fenólicos.

**[0048]** La composición libre de fenólico de acuerdo con la presente divulgación se puede preparar por métodos

conocidos, p. ej., mediante la combinación de la benzoxazina, resina epoxi, anhídrido de ácido y aditivos opcionales con la ayuda de unidades de mezclado conocidas tales como amasadoras, agitadores, rodillos, en molinos o en mezcladores secos.

5 **[0049]** Se ha encontrado sorprendentemente que la benzoxazina, resina epoxi y anhídrido de ácido de la presente descripción, cuando se combinan, forman una composición libre de fenólico que, tras el curado, produce un artículo de vacío libre de curado ("vacío libre" significa que no hay burbujas de gas en el artículo curado) que exhibe un excelente equilibrio de propiedades térmicas, mecánicas y físicas, tales como alta temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), bajo coeficiente de expansión térmica, Baja temperatura de polimerización, baja viscosidad, alta resistencia, alta resistencia mecánica, Baja absorción de agua y retardo de llama.

10 **[0050]** Por lo tanto, de acuerdo con una realización particular, la composición libre de fenólico, tras el curado, proporciona un artículo que tiene una temperatura de transición vítrea (según lo determinado por análisis mecánico dinámico o "DMA") de más que aproximadamente 170°C. En otras realizaciones, la composición libre de fenólicos, tras el curado, proporciona un artículo que tiene una temperatura de transición vítrea (determinada por DMA) superior a aproximadamente 200°C, preferiblemente superior a aproximadamente 210°C, e incluso más preferiblemente superior a aproximadamente 220°C.

15 **[0051]** La composición libre de fenólico se puede curar a temperatura elevada y/o condiciones de presión para formar artículos curados. El curado se puede llevar a cabo en una o dos o más etapas, la primera etapa de curado se lleva a cabo a una temperatura más baja y el post-curado a una temperatura o temperaturas más altas. En una realización, el curado se puede llevar a cabo en una o más etapas a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 30° - 300°C, preferiblemente aproximadamente 150° - 230°C.

20 **[0052]** Como se señaló anteriormente, la composición libre de fenólico es especialmente adecuado para uso como un recubrimiento, adhesivo, sellante, y matrice para la preparación de material compuesto reforzado, tales como preimpregnados y estopa impregnada, y también se puede utilizar en procesos de moldeo por inyección o extrusión.

25 **[0053]** Por lo tanto, en otra realización, la presente divulgación proporciona un adhesivo, sellador, revestimiento o un sistema de encapsulante para componentes electrónicos o eléctricos que comprenden la composición libre de fenólico de la presente descripción. Los sustratos adecuados sobre los que se puede aplicar el revestimiento, sellador, adhesivo o sistema de encapsulación que comprende la composición libre de fenólicos incluyen metales, tales como acero, aluminio, titanio, magnesio, latón, acero inoxidable, acero galvanizado; silicatos como vidrio y cuarzo; óxidos metálicos; hormigón; madera; material de chip electrónico, como material de chip semiconductor; o polímeros, tales como película de poliimida y policarbonato. El adhesivo, sellador o revestimiento que comprende la composición libre de fenoles puede usarse en una variedad de aplicaciones, tales como aplicaciones industriales o electrónicas.

30 **[0054]** En otra realización, la presente descripción proporciona un producto curado que comprende haces o capas de fibras infundidas con la composición libre de fenólico.

35 **[0055]** En otra realización más, la presente descripción proporciona un método para producir un material preimpregnado o estopa impregnada que incluye los pasos de (a) proporcionar un haz o capa de fibras; (b) proporcionar una composición libre de fenólicos de la presente divulgación; (c) unir el haz o capa de fibras y la composición libre de fenólicos para formar un conjunto preimpregnado o estopa; (d) eliminar opcionalmente el exceso de composición libre de fenólicos del conjunto preimpregnado o de estopa, y (e) exponer el preimpregnado o conjunto de estopa impregnada a temperaturas elevadas y/o condiciones de presión suficientes para infundir el haz o capa de fibras con la composición libre de fenólicos y formar un preimpregnado o estopa impregnada.

40 **[0056]** En algunas realizaciones, el haz o capa de fibras pueden ser construidos a partir de fibras unidireccionales, fibras tejidas, fibras cortadas, fibras no tejidas o largas, fibras discontinuas. Las fibras pueden seleccionarse de vidrio, como vidrio S, vidrio S2, vidrio E, vidrio R, vidrio A, vidrio AR, vidrio C, vidrio D, vidrio ECR, filamento de vidrio, vidrio de grapa, vidrio T y vidrio de circonio, carbono, poliacrilonitrilo, acrílico, aramida, boro, polialquileno, cuarzo, polibencimidazol, polietercetona, sulfuro de polifenileno, poli p-fenileno benzobisoxazol, carburo de silicio, fenolformaldehído, ftalato y naftenoato.

45 **[0057]** La composición libre de fenólicos (y los preimpregnados o estopas preparadas a partir de ellos) son particularmente útiles en la fabricación y ensamblaje de piezas compuestas para aplicaciones aeroespaciales y automotrices, unión de piezas compuestas y metálicas, núcleo y relleno de núcleo para estructuras sándwich y materiales compuestos.

## 60 EJEMPLOS

Ejemplo 1A. Preparación de un aducto de dianhídrido modificado a partir de la reacción de una poliamina flexible y un exceso de dianhídrido.

65 **[0058]** En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo, se cargaron

50 partes en peso de bisfenol A dianhídrido (BPADA) y 300 partes en peso de MEK. El matraz que contenía la solución mixta se calentó luego a una temperatura de aproximadamente 70°C haciendo que se disolviera todo el BPDA. A continuación, se aumentó más la temperatura para destilar MEK. Durante este tiempo, se añadieron gradualmente a la solución 100 partes en peso de polietereamina Jeffamine® D-2000. Una vez que se eliminó todo el MEK, la solución se calentó adicionalmente a una temperatura de aproximadamente 170°C y la solución se mantuvo a esta temperatura a vacío total durante aproximadamente 1 hora para producir un aducto de dianhídrido modificado líquido altamente viscoso.

Ejemplo 1B. Preparación de un aducto de dianhídrido modificado a partir de la reacción de una poliamina flexible y un exceso de dianhídrido.

**[0059]** En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo se cargaron 50 partes en peso de bisfenol A dianhídrido (BPADA) y 250 partes de MEK. El matraz que contenía la solución mixta se calentó luego a una temperatura de aproximadamente 70°C haciendo que se disolviera todo el BPDA. A continuación, se aumentó más la temperatura para destilar MEK. Durante este tiempo, se añadieron gradualmente a la solución 150 partes en peso de polietereamina Jeffamine® D-2000. Una vez que se eliminó todo el MEK, la solución se calentó adicionalmente a una temperatura de aproximadamente 180°C y la solución se mantuvo a esta temperatura a vacío total durante aproximadamente 1 hora para producir un aducto de dianhídrido modificado altamente viscoso.

Ejemplo 2.

**[0060]** Se mezclaron aproximadamente 70 partes en peso de benzoxazina BPA y 30 partes en peso de resina epoxi CY179 a una temperatura de aproximadamente 110°C hasta que se formó una mezcla transparente homogénea. Se añadieron a las mezclas 12 partes en peso de los aductos de dianhídrido modificado preparados en los Ejemplos 1A y 1B y 24 partes en peso del aducto de dianhídrido modificado preparado en el Ejemplo 1B. A continuación, las mezclas se curaron para formar artículos transparentes sin huecos. Propiedades térmicas y mecánicas relacionadas se muestran a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1. Propiedades de las composiciones sin fenoles

Composición libre de fenoles	Comparativo	A	B	C	
Benzoxazina BPA	70	70	70	70	
CY179	30	30	30	30	
Aducto de dianhídrido nº 1		12			
Aducto de dianhídrido nº 2			12	24	
Condiciones de curado	180°C 2h + 200°C 2h + 220°C 2h				
Transparencia de resina curada	Sí	No	Sí	Sí	
Módulo de tracción (Gpa)	4,2	3,2	3,3	2,7	
Resistencia a la tracción (Mpa)	35	57	58	46	
% de alargamiento	0,9	2	2	2	
Módulo de flexión (Gpa)	4,3	3,3	3,6	2,9	
Resistencia a la flexión (Mpa)	80	122	140	103	
Alargamiento $\epsilon$ %	1,7	3,8	4,4	3,9	
K1c (Mpa M <sup>0,5</sup> )	0,53	0,71	0,82	0,74	
G1c (J/m <sup>2</sup> )	77	158	203	225	
T <sub>g</sub> por DMA (°C)	E'	203	216	221	233
	E''	221	230	230	242
	Tan Delta	243	247	245	260

**[0061]** Como se muestra en la Tabla 1, las composiciones libres de fenólicos ternarios, tras el curado, proporcionan un artículo curado que tiene un aumento significativo tanto en la temperatura de transición vítrea como en la resistencia. Esto es muy inusual y no se esperaba para sistemas termoendurecibles de alta temperatura.

Ejemplo 3.

**[0062]** Se mezclaron aproximadamente 50 partes en peso de cresol benzoxazina, 40 partes en peso de resina epoxi ARALDITE® EPN 1138 y 20 partes en peso de anhídrido maleico a una temperatura de aproximadamente 80°C hasta formarse una mezcla transparente homogénea. A continuación, la mezcla se curó durante 2 horas a temperaturas de 180°C, 200°C y 220°C, después de lo cual se obtuvo un artículo transparente sin huecos que tenía una temperatura de transición vítrea de 159°C basada en el análisis DSC.

Ejemplo comparativo 4.

5 **[0063]** Aproximadamente 100 partes en peso de BPA benzoxazina se calentaron hasta el estado de fundición a una temperatura de aproximadamente 120°C. A continuación, se añadieron aproximadamente 25 partes en peso de BPADA en polvo fino previamente triturado con alto cizallamiento. Se observó que cantidades menores de BPADA eran solubles en la mezcla. A continuación, la mezcla se calentó adicionalmente a una temperatura de aproximadamente 140°C, quedando aún sin disolver la mayor parte del BPADA. A continuación, la temperatura se aumentó más a 180°C para curar la mezcla, pero se produjo una formación de espuma significativa.

10 Ejemplo comparativo 5.

15 **[0064]** Aproximadamente 21 partes en peso de BPA benzoxazina se mezclaron con 9 partes en peso de anhídrido maleico a una temperatura de aproximadamente 110°C hasta que se formó una mezcla clara homogénea. Luego se aumentó la temperatura a aproximadamente 180°C para curar la mezcla, pero se produjo una formación de espuma significativa.

20 Ejemplo comparativo 6.

25 **[0065]** Aproximadamente 70 partes en peso de BPA benzoxazina se mezclaron con 30 partes en peso de anhídrido metil nádic a una temperatura de aproximadamente 110°C hasta que se formó una mezcla clara homogénea. A continuación, se aumentó la temperatura hasta aproximadamente 180°C para curar la mezcla pero se produjo una formación de espuma significativa.

30

35

40

45

50

55

60

65

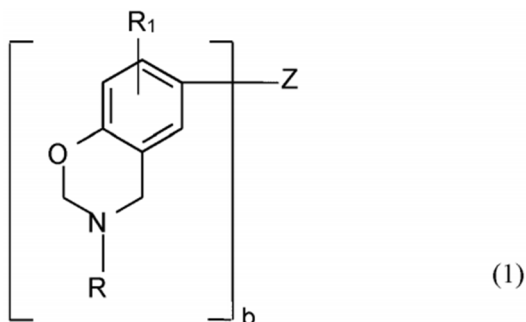
## REIVINDICACIONES

1. Una composición que contiene menos del 1% en peso de resina fenólica o compuesto fenólico, con respecto al peso total de la composición, que comprende:

- (a) 10% a 75% en peso de una benzoxazina;  
 (b) 10% a 70% en peso de una resina epoxi; y  
 (c) 5% a 80% en peso de un anhídrido de ácido que es un aducto de dianhídrido modificado obtenido de la reacción de una di- o poliamina flexible seleccionada de alquilendiaminas tales como etano-1,2-diamina, propano-1,3-diamina, propano-1,2-diamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina y hexano-1,6-diamina; diaminas alifáticas que contienen estructuras cíclicas como 4,4'-metilenciclohexanamina (DACHM), 4,4'-metilenciclohexanamina (DACHM), 4,4'-metilenciclohexanamina (DACHM), 4,4'-metilenciclohexanamina (DACHM); diaminas aralifáticas como diamina de m-xilileno (MXDA); aminas de poliéter; polisiloxanos con función amina; o elastómeros con función amina y exceso de dianhídrido;

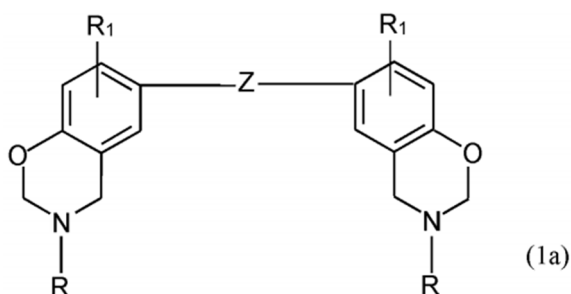
en donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde la benzoxazina es un compuesto de fórmula



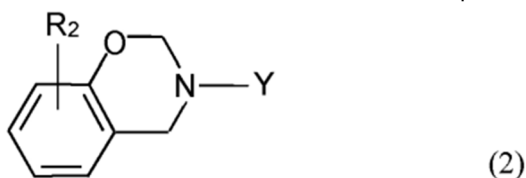
en donde b es un número entero de 1 a 4; cada R es independientemente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> heteroarilo sustituido o no sustituido, un grupo carbocíclico C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, un grupo heterocíclico C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, o un grupo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquilo; cada R<sup>1</sup> es independientemente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno o un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo; y Z es un enlace directo (cuando b = 2), un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> heteroarilo sustituido o no sustituido, O, S, S=O, O=S=O o C=O.

3. La composición de la reivindicación 2, en donde la benzoxazina es un compuesto de fórmula:



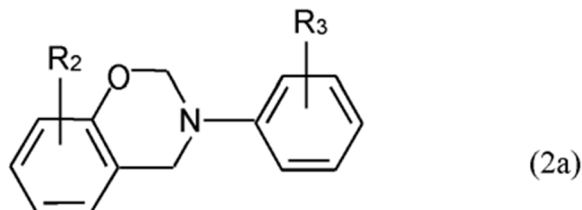
donde Z se selecciona de un enlace directo, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, O, S, S=O, O=S=O y cada R es independientemente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, un grupo alilo o un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> arilo; y R<sup>1</sup> es independientemente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno o un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo.

4. La composición de la reivindicación 1, en donde la benzoxazina es un compuesto de fórmula



en donde Y es un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno o fenilo sustituido o no sustituido; y cada R<sup>2</sup> es independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo o un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde la benzoxazina es un compuesto de fórmula



15 donde cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo o C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más O, N, S, C=O, COO y NHC=O, y un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo; y cada R<sup>3</sup> es independientemente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo o C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alqueno, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más O, N, S, C=O, COOH y NHC=O o un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo.

20 6. La composición de la reivindicación 1, en donde la resina epoxi se selecciona de un compuesto de poliglicidil epoxi; un compuesto epoxi que no es de glicidilo; un compuesto de novolaca epoxi cresol; un compuesto de novolaca epoxi fenol y mezclas de los mismos.

25 7. Un artículo curado que comprende la composición de la reivindicación 1.

8. Uso de la composición de la reivindicación 1 como adhesivo, sellante, recubrimiento o sistema de encapsulación para componentes electrónicos o eléctricos.

30 9. Un artículo curado que comprende haces o capas de fibras infundidas con la composición de la reivindicación 1.

35 10. Un método para producir un preimpregnado o estopa que comprende los pasos de (a) proporcionar un haz o capa de fibras; (b) proporcionar una composición según la reivindicación 1; (c) unir el haz o capa de fibras y la composición para formar un conjunto preimpregnado o estopa; (d) eliminar opcionalmente el exceso de composición del conjunto preimpregnado o estopa impregnada, y (e) exponer el conjunto preimpregnado o estopa impregnada a condiciones elevadas de temperatura y/o presión suficientes para infundir el haz o capa de fibras con la composición y formar un preimpregnado o estopa impregnada.