



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0820687-2 B1



(22) Data do Depósito: 02/12/2008

(45) Data de Concessão: 26/11/2019

(54) Título: COMPOSIÇÕES CURÁVEIS, ADESIVAS, SELANTES OU DE REVESTIMENTO CONTENDO ENRIJECEDORES BASEADOS EM ISOCIANATO

(51) Int.Cl.: C08K 5/357; C08L 75/00; C08L 75/04; C08L 75/08; C08L 63/00; (...).

(30) Prioridade Unionista: 06/12/2007 US 60/992,916.

(73) Titular(es): HENKEL IP & HOLDING GMBH; HENKEL AG & CO. KGAA.

(72) Inventor(es): STEFAN KREILING; RAINER SCHÖNFELD; ANDREAS TADEN; MICHAEL KUX; HARALD KUSTER; STANLEY LEROY LEHMANN.

(86) Pedido PCT: PCT US2008013290 de 02/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/075743 de 18/06/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 04/06/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES CURÁVEIS, ADESIVAS, SELANTES OU DE REVESTIMENTO CONTENDO ENRIJECEDORES BASEADOS EM ISOCIANATO A presente invenção refere-se a composições curáveis compreendendo (a) benzoxazinas N-ariladas e (b) um prepolímero produzido a partir de um di-isocianato tendo dois grupos isocianato com reatividade diferentes. As composições são particularmente adequadas na produção de adesivos e selantes, prepregs e towpreg.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"COMPOSIÇÕES CURÁVEIS, ADESIVAS, SELANTES OU DE
REVESTIMENTO CONTENDO ENRIJECEDORES BASEADOS EM
ISOCIANATO".**

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção refere-se a composições curáveis compreendendo (a) benzoxazinas N-ariladas e (b) um prepolímero produzido a partir de um di-isocianato tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente.

Breve descrição de tecnologia relacionada

[0002] Misturas de resinas epóxi e poliuretanos capeados com fenol são conhecidas. Poliuretanas são obtidos geralmente através de reação de isocianatos com compostos contendo hidróxi; os produtos de poliuretana resultantes não devem mais conter grupos hidroxila fenólicos, livres. Tais produtos de poliuretana podem ser combinados com resinas epóxi e agentes de cura de amina para dar agentes de revestimento curáveis de acordo com o relatado distinguíveis por elasticidade aperfeiçoada. Vide, por exemplo, Patentes U.S. Nºs 4.423.201 e 3.442.974.

[0003] Resinas epóxi podem ser também misturadas com copolímeros baseados em butadieno e acrilonitrila para aumentar a resistência a impacto e/ou a flexibilidade do produto curado. Geralmente, no entanto, tais copolímeros comprometem a resistência a cisalhamento por tração e a temperatura de transição vítrea dos produtos curados resultantes.

[0004] A Patente U.S. Nº 5.278.257 (Muelhaupt) refere-se a e reivindica uma composição contendo um copolímero baseado em pelo menos um 1,3-dieno e pelo menos um comonômero etilenicamente insaturado, polar, um poliuretano terminado em fenol, poliureia e

poliureia-uretano de uma certa fórmula, após a remoção dos grupos isocianato, amino ou hidroxila terminais, que é solúvel ou dispersável em resinas epóxi, sendo necessário que pelo menos um desses grupos seja uma amina terciária e onde a razão em peso do comonômero para o poliuretano, a poliureia ou o poliureia-uretano seja de a partir de 5:1 a 1:5, e uma resina epóxi tendo pelo menos dois grupos 1,2-epóxido por molécula.

[0005] A Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2005/0070634 descreve uma composição compreendendo a) uma ou mais resinas epóxi; b) uma ou mais resinas epóxi modificadas com borracha; c) uma ou mais composições enrijecedoras compreendendo o produto de reação de um ou mais prepolímeros terminados em isocianato e um ou mais compostos de capeamento tendo uma ou mais porções bisfenólicas, fenólicas, de álcool benzílico, de aminofenila ou de benzilamino onde o produto de reação é terminado com o composto de capeamento; d) um ou mais agentes de cura e um ou mais catalisadores para resinas epóxi que iniciam cura em uma temperatura de cerca de 100°C ou mais; e e) opcionalmente cargas, promotores de adesão, agentes umectantes e aditivos reológicos úteis em composições adesivas epóxi. A composição adesiva resultante é relatada ter uma viscosidade a 45°C de cerca de 20 Pa.s a cerca de 400 Pa.s.

[0006] Misturas de resinas epóxi e benzoxazinas são também conhecidas. Vide, por exemplo, Patentes U.S. Nºs 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber). Essas misturas parecem ser potencialmente comercialmente úteis, uma vez que as resinas epóxi podem reduzir a viscosidade de fusão de benzoxazinas permitindo o uso de carga mais alta enquanto mantendo uma viscosidade processável. No entanto, resinas epóxi frequentemente aumentam indesejavelmente a temperatura na qual benzoxazinas polimerizam.

[0007] Misturas ternárias de resinas epóxi, benzoxazina e resinas fenólicas são conhecidas também. Vide, por exemplo, Patente U.S. Nº 6.207.786 (Ishida).

[0008] Misturas de benzoxazinas e materiais curáveis outros que não epóxi e/ou fenólicos são também conhecidas. Para esta finalidade, a Patente U.S. Nº 6.620.925 (Musa) refere-se a e reivindica uma composição curável compreendendo certos compostos benzoxazina sem funcionalidade reativa exceto a benzoxazina (com exceção de alila e propargila que são descritas, mas não reivindicadas) e um composto ou resina curável selecionado de éteres de vinila, vinil silanos, compostos ou resinas contendo funcionalidade vinila ou alila, tiol-enos, compostos ou resinas contendo funcionalidades cinamila ou estirênicas, fumaratos, maleatos, acrilatos, maleimidas, ésteres de cianato e resinas híbridas contendo ambas as funcionalidades vinil silano e cinamila, estirênica, acrilato ou maleimida.

[0009] Ainda, a Patente U.S. Nº 6.743.852 (Dershem) descreve combinações de benzoxazinas líquidas e uma composição de resina de termoadjuste para adesão de materiais com coeficientes de expansão térmica diferentes compreendendo a) um composto benzoxazina em forma líquida, b) compostos de termoadjuste incluindo epóxi, cianato de éster, maleimida, acrilato, metacrilato, vinil éter, estirênico, vinil éster, éter de propargila, dialil amida, acetileno aromático, benzociclobuteno, tiolenos, maleato, oxazolina e itaconato, c) opcionalmente, um ou mais antioxidantes, agentes de controle de vazamento, cargas, diluentes, agentes de acoplamento, promotores de adesão, flexibilizadores, corantes e pigmentos e d) um iniciador de cura.

[00010] Rimdusit e outros ensinam em "Toughening of Polybenzoxazine by Alloying with Polyurethane Prepolymer and flexible Epoxy: A comparative study", *Polym. Eng. Sci.* (2005) 288-296 o uso de prepolímeros de poliuretano baseados em isoforona di-isocianato

formando liga com polibenzoxazina e epóxi flexível.

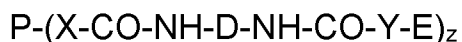
[00011] Composições curadas mostrando rigidez e compressão aperfeiçoadas após impacto são descritas na Publicação de Pedido de Patente Internacional Nº WO 2007/064801 A1 (Li). As composições curáveis então descritas compreendem (a) uma grande variedade de benzoxazinas em combinação com (b) uma combinação de adutos dos quais um deles é preparado a partir de compostos contendo hidróxi, compostos contendo isocianato e compostos fenólicos e o segundo é preparado a partir do primeiro aduto e compostos contendo epóxi, (c) resinas epóxi e (d) opcionalmente enrijecedores.

[00012] Não obstante o estado da tecnologia seria desejável prover composições curáveis alternativas que provejam soluções enrijecedoras para deficiências de desempenho em algumas composições curáveis.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00013] A presente invenção provê composições que incluem componentes benzoxazina N-arilada em combinação com prepolímeros capeados na extremidade (preparados a partir de di-isocianatos contendo dois grupos isocianatos com reatividade diferente). Tais composições curáveis de acordo com a invenção mostram módulo flexural e rigidez suficientes, mesmo sem resina epóxi adicionada. No entanto, as composições curáveis da presente invenção podem ser também suplementadas com resinas epóxi sem perder suas propriedades de vantagem no caso do uso da resina epóxi ser desejada para aplicações específicas.

[00014] A presente invenção então provê composições curáveis compreendendo: (A) um componente benzoxazina N-arilada e (B) um prepolímero da estrutura geral que segue:



onde P é um resíduo valente z de um oligômero ou polímero;

X e Y são independentemente selecionados do grupo consistindo em NR', O e S, onde R' é hidrogênio ou um resíduo selecionado do grupo consistindo em resíduos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, aromáticos e heteroaromáticos; D é um resíduo divalente de um di-isocianato compreendendo dois grupos isocianato tendo reatividade diferente, dos quais dois grupos isocianato com reatividade diferente foram removidos para formar dois sítios de ligação (valências); E é um resíduo de capeamento de extremidade selecionado do grupo consistindo em resíduos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, aromáticos e heteroaromáticos; e z é um inteiro de 1 a 12.

[00015] As composições curáveis da presente invenção podem ser preparadas misturando a benzoxazina N-arilada com o prepolímero.

[00016] O prepolímero pode ser formado reagindo um polímero P-(XH)_z, em que os grupos z XH são independentemente NHR', OH ou SH, são reagidos com um di-isocianato D-(NCO)₂ e um reagente de capeamento da extremidade E-YH. A reação é preferivelmente realizada de uma maneira que cada um dos grupos z XH seja reagido com uma molécula do di-isocianato para obter um intermediário terminado em isocianato tendo a estrutura que segue:



onde os resíduos são descrito conforme acima. Este intermediário é finalmente reagido com uma quantidade apropriada do capeador de extremidade E-YH para reagir essencialmente todos os grupos isocianato terminais e obter o composto-alvo acima.

[00017] Polímeros adequados P-(XH)_z, di-isocianatos D-(NCO)₂ e capeadores de extremidade E-YH serão descritos em detalhes abaixo, bem como benzoxazinas N-ariladas adequadas.

[00018] As composições da presente invenção são em particular adequadas como adesivos, selantes e matrizes para a preparação de

material reforçado tais como materiais pré-impregnados (*prepregs*) e mechas de fibras contínuas de reforço (*towpreg*).

[00019] Então é outro objetivo da invenção prover uma composição adesiva, selante ou de revestimento compreendendo ou consistindo na composição curável da presente invenção.

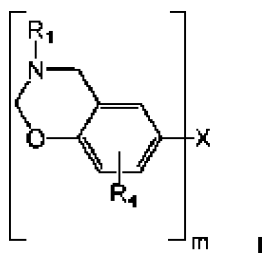
[00020] A invenção também provê um produto curado da composição da presente invenção, em particular produtos curados contendo feixes ou camadas de fibras, e um método de preparação de tal material.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Benzoxazinas N-ariladas

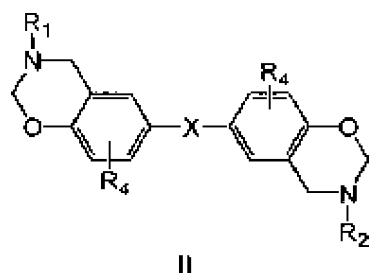
[00021] O termo "benzoxazinas N-ariladas" conforme aqui usado refere-se a quaisquer benzoxazinas carregando um resíduo arila diretamente ligado no átomo de nitrogênio da benzoxazina.

[00022] Um grupo de benzoxazinas N-ariladas da presente invenção pode ser compreendido pela estrutura que segue:



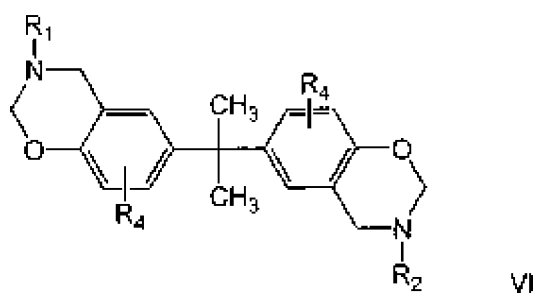
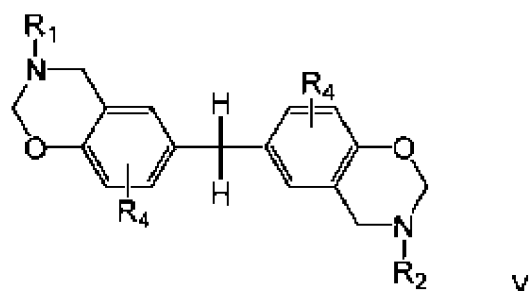
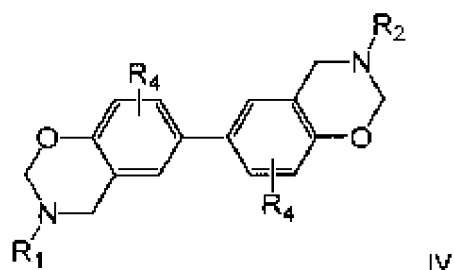
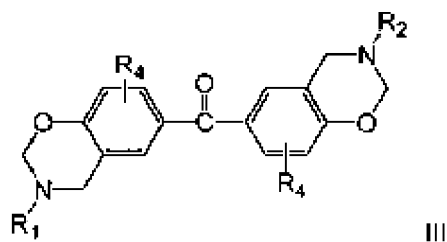
onde m é 1-4, X é selecionado de uma ligação direta (quando m é 2), alquila (quando m é 1), alquilenos (quando m é 2-4), carbonila (quando m é 2), oxigênio (quando m é 2), tiol (quando m é 1), enxofre (quando m é 2), sulfóxido (quando m é 2) e sulfona (quando m é 2), R₁ é arila e R₄ é selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila, alquenila ou R₄ é um resíduo divalente criando um resíduo naftoxazina fora da estrutura da benzoxazina.

[00023] Mais especificamente, dentro da estrutura I a benzoxazina pode ser compreendida pela estrutura que segue:



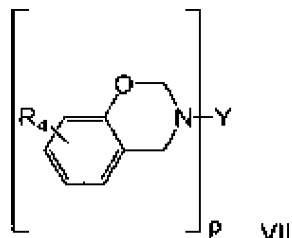
onde X é selecionado de uma ligação direta, CH₂, C(CH₃)₂, O, C=O, S, S=O e O=S=O, R₁ e R₂ são resíduos arila iguais ou diferentes e R₄ são iguais ou diferentes e definidos como acima.

[00024] Benzoxazinas representativas dentro da estrutura II incluem:



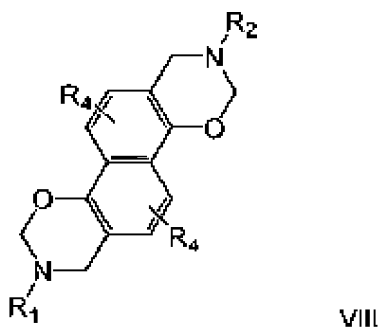
onde R_1 , R_2 e R_4 são conforme acima definido.

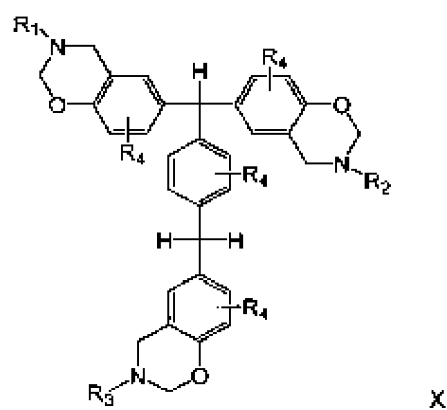
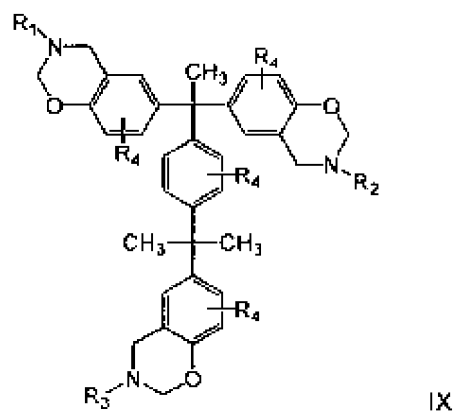
[00025] Alternativamente, a benzoxazina N-arilada pode ser compreendida pela estrutura que segue:



onde p é 2, Y é selecionado de bifenila (quando p é 2), difenil metano (quando p é 2), isopropano de difenila (quando p é 2), difenil sulfeto (quando p é 2), difenil sulfóxido (quando p é 2) difenil sulfona (quando p é 2) e difenil cetona (quando p é 2) e R_4 é selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila, alquenila ou R_4 é um resíduo divalente criando um resíduo naftoxazina fora da estrutura benzoxazina. Benzoxazinas de estrutura geral VII são preferidas.

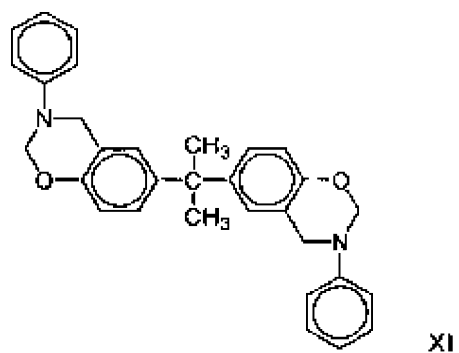
[00026] Embora não compreendidas pela estrutura I ou VII benzoxazinas adicionais estão dentro das estruturas que seguem:

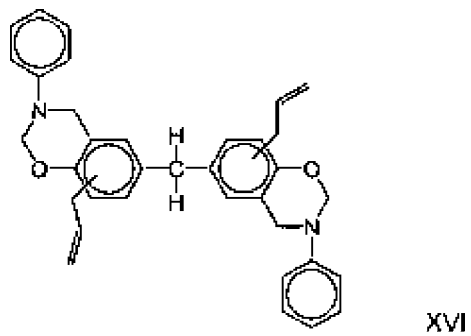
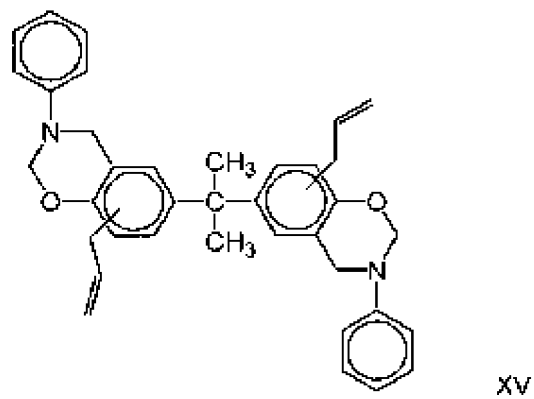
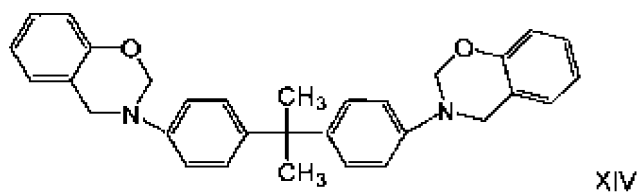
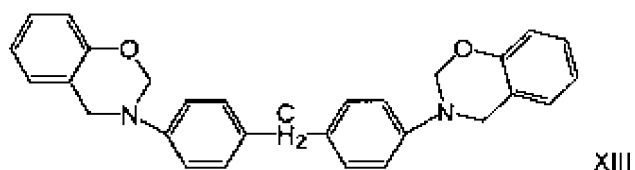
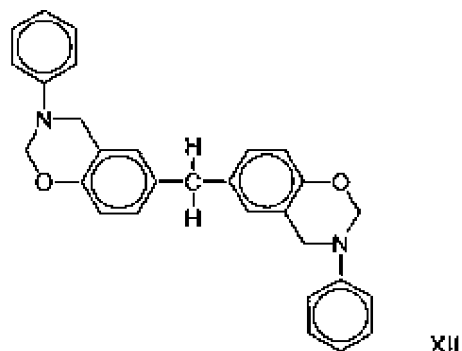




onde R_1 , R_2 e R_4 são conforme acima definido e R_3 é definido como R_1 ou R_2 .

[00027] Exemplos específicos de benzoxazinas N-ariladas adequadas incluem:

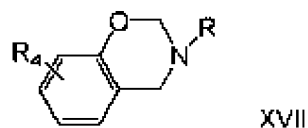




com o que as benzoxazinas N-ariladas de fórmulas XIII e XIV são preferidas e a benzoxazina N-arilada de fórmula XII é mais preferida.

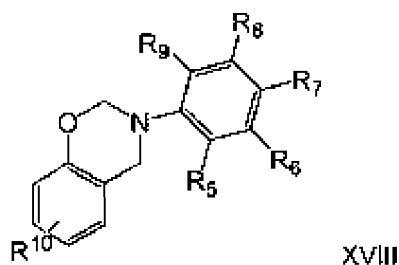
[00028] O componente benzoxazina pode incluir a combinação de benzoxazinas multifuncionais e benzoxazinas monofuncionais ou pode ser a combinação de uma ou mais benzoxazinas multifuncionais ou uma ou mais benzoxazinas monofuncionais.

[00029] Exemplos de benzoxazinas monofuncionais podem ser compreendidos pela estrutura que segue:



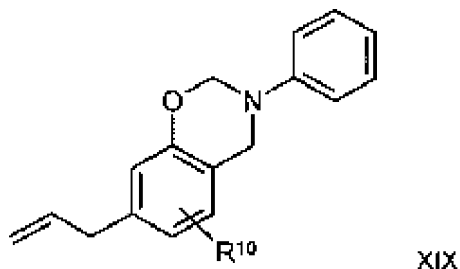
onde R é um resíduo arila com ou sem substituição em um, alguns ou todos os sítios substituíveis disponíveis e R₄ é selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila e alquenila ou R₄ é um resíduo divalente criando um resíduo naftoxazina fora da estrutura benzoxazina.

[00030] Por exemplo, benzoxazinas monofuncionais podem ser compreendidas pela estrutura



onde neste caso R¹⁰ é selecionado de alquila, alquenila, cada uma sendo opcionalmente substituída ou interrompida por um ou mais O, N, S, C=O, COO e NHC=O e arila; n é 0-4; e R₅-R₉ são independentemente selecionados de hidrogênio, alquila, alquenila, cada uma deles sendo opcionalmente substituído ou interrompido por um ou mais O, N, S, C=O, COOH e NHC=O e arila.

[00031] Um exemplo específico de tal benzoxazina monofuncional é:



onde R¹⁰ é conforme acima definido.

[00032] Benzoxazinas estão atualmente comercialmente disponíveis de várias fontes, incluindo Huntsman Advanced Material; Georgia-Pacific Resins, Inc.; e Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japão, a última oferece dentre outras resinas de benzoxazina Bisfenol A-anilina, Bisfenol A-metilamina, Bisfenol F-anilina. Se desejado, no entanto, ao invés de usar fontes comercialmente disponíveis, a benzoxazina pode ser tipicamente preparada reagindo um composto fenólico, tal como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S e tiodifenol, com um aldeído e uma aril amina. A Patente U.S. Nº 5.543.516, aqui expressamente incorporada a título de referência, descreve um método de formação de benzoxazinas, onde o tempo de reação pode variar de alguns minutos a algumas horas, dependendo da concentração de reagente, reatividade e temperatura. Vide, por exemplo, Patentes U.S. Nºs 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) e 5.443.911 (Schreiber).

[00033] A benzoxazina N-arilada pode estar presente na composição da invenção em uma quantidade na faixa de cerca de 50 a cerca de 95 por cento em peso, mais preferivelmente cerca de 55 a cerca de 85 por cento em peso e mais preferivelmente cerca de 60 a cerca de 80 por cento em peso, com base no peso total de componentes (A) e (B) da composição curável da presente invenção. A quantidade de menos do que 50 por cento em peso vai geralmente afetar negativamente o módulo flexural das composições curadas e quantidades excluindo 95 por cento de benzoxazinas N-ariladas geralmente levarão à composição

curada com apenas pequeno aumento em rigidez representado por valores K_{1C} e G_{1C} .

[00034] Polimerização de benzoxazina pode ser autoiniciada sob condições de temperatura elevada e também através de inclusão de iniciadores anidridos e/ou catiônicos, tais como ácidos Lewis, e outros iniciadores catiônicos conhecidos, tais como haletos de metal; derivados organometálicos; compostos de metaloporfirina tal como cloreto de ftalocianina de alumínio; tosilato de metila; triflato de metila; e ácido triflico; e oxihaleto. Da mesma maneira, materiais básicos, tais como imidazóis, podem ser usados para iniciar a polimerização.

Pré-polímeros ("PP")

[00035] Os PP conforme mencionado são preparados reagindo um ou mais polímeros contendo hidroxila, amino e/ou tiol, em particular tais polímeros introduzindo propriedades termoplásticas no prepolímero, com um ou mais di-isocianatos tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente e um ou mais agentes de capeamento de extremidade ("capeadores de extremidade") compreendendo pelo menos um grupo hidroxila, tiol ou amino sendo reativo com relação a isocianato.

[00036] Para esses reagentes, o polímero contendo hidroxila, amino e/ou tiol é reagido com um ou mais di-isocianatos tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente por tempo e quantidade suficientes para assegurar capeamento de isocianato do polímero ou oligômero contendo hidroxila, amino e/ou tiol. Então, o polímero ou oligômero pode ser misturado com um ou mais di-isocianatos tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente e reagido em uma temperatura na faixa de cerca de 50°C a cerca de 80°C por um período de cerca de 0,5 a 2,5 horas, desejavelmente sob uma atmosfera inerte, tal como uma cobertura de nitrogênio, para formar um intermediário de prepolímero terminado em isocianato, com o qual o capeador de extremidade é

reagido resultando na formação de prepolímero a ser usado nas composições da presente invenção.

[00037] Vias alternativas podem ser usadas para preparar o prepolímero, também. Ilustrativo de tais vias alternativas é onde a reação é realizada na presença de um catalisador de condensação. Exemplos de tais catalisadores incluem os sais estanhosos de ácidos carboxílicos, tais como octoato estanhoso, oleato estanhoso, acetato estanhoso e laureato estanhoso; dicarboxilatos de dialquilestanho, tais como dilaureato de dibutilestanho e diacetato de dibutilestanho; aminas terciárias e mercaptídeos de estanho. Quando usado, a quantidade de catalisador empregada é geralmente entre cerca de 0,00025 e cerca de 5 por cento em peso dos reagentes catalisados, dependendo da natureza dos reagentes. O PP (isto é, componente B) pode ser usado em uma quantidade de 5 a 50, tal como 10 a 30, mais preferivelmente 15 a 25 por cento em peso, com base no peso total de componentes A) e B) da composição curável da invenção.

Polímeros P-(XH)_z contendo hidróxi, amino e/ou tiol

[00038] A parte P polimérica ou oligomérica do polímero P-(XH)_z pode ser de tal natureza de maneira a introduzir propriedades termoplásticas no prepolímero. Desta maneira, a natureza química é variável em uma faixa ampla compreendendo poliéteres, poliésteres, poliamidas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutadienos e polissiloxanas, dos quais os poliéteres são desejáveis.

[00039] P pode ser linear ou ramificado. P em si já pode incluir grupos uretano, ureia ou tiouretano originando-se da reação de polímero, poliamidas ou politióis de peso molecular baixo. Por exemplo, um triol tal como glicerol ou trimetilolpropano pode ser reagido com um poliisocianato tal como um diisocianato para preparar um monômero de peso molecular baixo terminado em isocianato ao qual, por exemplo, polieterpolióis tais como poliéter dióis podem ser ligados. Se tal reação

de extensão de cadeia for realizada com di-isocianatos, é mais preferido usar di-isocianatos onde os dois grupos di-isocianato exibem reatividade diferente.

[00040] O polímero $(P-(XH)_z)$ contendo hidroxila, amino e/ou tiol, definições conforme acima) usado para fazer o prepolímero deve ter preferivelmente um peso molecular médio numérico ("Mn") de 500 a 4.000 g/mol, mais preferivelmente 700 a 2.000 g/mol e mais preferivelmente 800 a 1.600 g/mol, conforme medido através de cromatografia de permeação em gel ("GPC") usando padrões de polietileno glicol para propósitos de calibragem.

[00041] O PP deve então ter um peso molecular médio numérico na faixa de 1.000 a 100.000 g/mol, tal como 2.000 a 40.000 g/mol, medido como antes com GPC.

[00042] O resíduo P mais preferido é um resíduo de óxido de polialquileno. O óxido de polialquileno inclui uma série de grupos hidrocarbono separados por átomos de oxigênio e terminados com hidroxila, amino ou tiol.

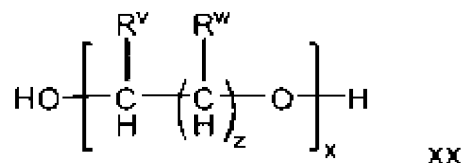
[00043] Os grupos hidrocarbono devem ser preferivelmente grupos alquileno – de cadeia reta ou ramificada – e devem preferivelmente ter de a partir de 2 a cerca de 6 carbonos, tal como cerca de 2 a cerca de 4 átomos de carbono, desejavelmente cerca de 3 a cerca de 4 átomos de carbono.

[00044] Os grupos alquileno podem então ser derivados de óxido de etileno, óxidos de propileno, óxidos de butileno ou tetra-hidrofurano. O óxido de polialquileno terminado em hidroxila, amino e/ou tiol deve ter preferivelmente um peso molecular médio numérico de cerca de 500 a cerca de 4.000 g/mol, tal como cerca de 700 a cerca de 2.000 g/mol e mais preferivelmente 800 a 1.800 g/mol.

[00045] Para o propósito da presente invenção, não apenas um polímero $P-(XH)_z$, mas também misturas de polímeros $P-(XH)_z$, podem

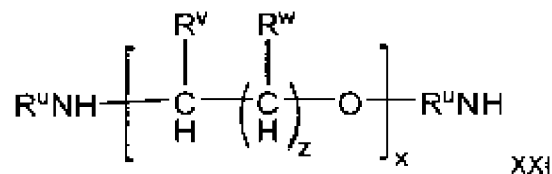
ser usadas para a preparação dos prepolímeros PP. Dentro dessas misturas a natureza química de P bem como os pesos moleculares podem variar dentro das faixas descritas.

[00046] Um polímero contendo hidróxi preferido a ser usado como P-(XH)_z pode ser descrito pela estrutura XX:



onde R^v e R^w são independentemente H, metila ou etila, z é 1-6, preferivelmente 2-3 e x é 12-45, tal como 20-35. Mais preferivelmente em compostos contendo hidróxi de fórmula geral XX um ou ambos de R^v e R^w são H e z é 2 a 3 e o peso molecular médio numérico determinado pelo valor de x está entre 500 e 4000 g/mol, mais preferivelmente 700 a 2000 g/mol e mais preferivelmente 800 a 1600 g/mol.

[00047] Um polímero contendo amino preferido a ser usado como P-(XH)_z pode ser descrito pela estrutura XXI:



onde R^v, R^w, z e x são conforme definido na estrutura XIII, e R^u é H ou alquila. Esses compostos levam a prepolímeros contendo poliureia.

[00048] Embora estruturas para os polímeros ou oligômeros contendo hidróxi e amino tenham sido mostradas, alternativas para uso aqui incluem as suas versões tiol. E com certeza combinações de tais compostos podem ser usadas aqui.

[00049] Os polialquilenos éteres contendo hidróxi, amino e/ou tiol devem ser usados em uma razão molar de grupos OH, amino e/ou SH

para grupos isocianato do um ou mais di-isocianatos tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente em uma faixa de 1:0,9 a 1:4,0, tal como 1:1,0 a 1:2,5, por exemplo, 1:1,85.

[00050] O inteiro z em $P-(XH)_z$ varia de a partir de 1 a 12, preferivelmente 1 a 6, mais preferivelmente 2 a 4 e mais preferivelmente ainda z é 2 ou 3.

Di-isocianatos tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente
 $D-(NCO)_2$

[00051] Crucial para a presente invenção é o uso de um di-isocianato para reação com os polímeros $P-(XH)_z$ contendo hidróxi, amino e/ou tiol, que tenha dois grupos isocianato tendo reatividade diferente. A reatividade diferente é influenciada especialmente pelas necessidades espaciais, impedimentos estéricos e/ou densidade de elétron na vizinhança de um grupo isocianato em dadas condições de reação.

[00052] No entanto, em qualquer caso de dúvida, a diferença em reatividade com relação a $P-(XH)_z$ pode ser determinada facilmente por um versado na técnica sob as condições de reação gerais usadas para reagir o di-isocianato com $P-(XH)_z$. Por exemplo, análise ^{13}C -RMN de 900 MHz pode claramente distinguir entre átomos de carbono de isocianato de reatividade diferente. Um espectro de ^{13}C -RMN obtido do candidato di-isocianato e comparado com o produto de reação entre $P-(XH)_z$ e candidato di-isocianato a corante vai facilmente revelar uma preferência do grupo isocianato mais reativo do di-isocianato com relação a grupos XH de $P-(XH)_z$, pelo fato que o sinal de RMN para o átomo de carbono do grupo isocianato mais reativo vai desaparecer mais do que o sinal do átomo de carbono do grupo isocianato reativo inferior. Uma vez que a intensidade do sinal de RMN é quantificável, a razão de ambos os produtos de reação – a razão entre $P-(XH)_z$ e o grupo isocianato mais reativo e a razão com o grupo isocianato menos reativo do di-isocianato – pode ser determinada. Preferivelmente, pelo menos

70% em peso do produto devem ser atribuídos à reação com o grupo isocianato mais reativo do di-isocianato. Mais preferivelmente, pelo menos 80% em peso e mais preferivelmente pelo menos 90% em peso do produto de reação entre $P-(XH)_z$ e o di-isocianato tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente devem ser atribuível à reação com o grupo isocianato mais reativo.

[00053] Outra abordagem para determinar as reatividades diferentes de grupos isocianato em um di-isocianato é reagir 1 mol de di-isocianato com 1 mol de n-hexanol e determinar a razão dos produtos, isto é, monouretano, diuretano e di-isocianato não-reagidos.

[00054] No entanto, um versado na técnica pode facilmente usar quaisquer outras abordagens de livro para determinar reatividades diferentes.

[00055] Di-isocianatos assimétricos para os propósitos da presente invenção são di-isocianatos aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos, preferivelmente tendo um peso molecular de cerca de 160 g/mol a 500 g/mol, que possuem grupos NCO tendo uma reatividade diferente.

[00056] Exemplos de di-isocianatos assimétricos aromáticos adequados são 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI), naftaleno 1,8-di-isocianato (1,8-NDI) e di-isocianato de 2,4'-metilenodifenila (2,4'-MDI).

[00057] Exemplos de di-isocianatos assimétricos cicloalifáticos adequados são 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclo-hexano (isoforona di-isocianato, IPDI), 2-isocianatopropilciclo-hexil isocianato, 1-metil-2,4-di-isocianatociclo-hexano ou produtos de hidrogenação dos di-isocianatos aromáticos acima mencionados, especialmente 2,4'-MDI hidrogenado ou 4-metilciclo-hexano-1,3-di-isocianato (H-TDI).

[00058] Exemplos de di-isocianatos assimétricos alifáticos são 1,6-di-isocianato-2,2,4-trimetil-hexano, 1,6-di-isocianato-2,4,4-trimetil hexano, di-isocianato de 2-butil-2-etilpentametileno e lisina di-

isocianato.

[00059] Di-isocianatos assimétricos preferidos são 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) e di-isocianato de 2,4'-metilenodifenila (2,4'-MDI).

[00060] No contexto da invenção, di-isocianato de 2,4'-metilenodifenila (2,4'-MDI) compreende um poli-isocianato tendo um teor de 2,4'-MDI de mais de 95% em peso, mais preferivelmente de mais de 97,5% em peso. Adicionalmente, o teor de 2,2'-MDI está abaixo de 0,5% em peso, mais preferivelmente abaixo de 0,25% em peso.

[00061] No contexto da invenção, 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) compreende um poli-isocianato tendo um teor de 2,4-TDI de mais de 95% em peso, preferivelmente de mais de 97,5% em peso e muito preferivelmente de mais de 99% em peso.

Agentes de capeamento de extremidade E-YH

[00062] O um ou mais capeamentos de extremidade usados para reagir com o grupo terminado em isocianato do PP terminado em isocianato têm a fórmula geral E-YH, em que R é um resíduo de capeamento de extremidade selecionado do grupo consistindo em resíduos alifático, heteroalifático, aralifático, heteroalifático, aromático e heteroaromático e YH é selecionado de NHR', OH e SH com R' sendo definido como acima para o(s) grupo(s) XH de P-(XH)_z.

[00063] E pode ser substituído ainda, por exemplo, por grupos funcionais reativos tais como grupos OH, aminos primário e secundário, tióis, oxazolinas, benzoxazinas ou silanos.

[00064] Preferivelmente E é um grupo fenólico. Mais preferivelmente, E-YH é um bisfenol tal como bisfenol A, bisfenol P, bisfenol M, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol AP, bisfenol E ou bisfenol TMC ou um hidroxifenil éter tal como p-hidroxifenil éter e p-hidroxifenil tioéter ou 4,4'-di-hidroxi benzofenona, 4,4'-di-hidroxidifenila, 2,2'-di-hidroxidifenila ou 4,4'-ciclohexilideno difenol, resorcinol ou hidroquinona.

[00065] No entanto, E não tem necessariamente que conter um

grupo funcional reativo ou um resíduo aromático. Por exemplo, n-butil amina pode ser empregada como um capeador de extremidade ($E = n$ -butila e $YH = NH_2$) ou cardanol ($E = m-C_{15}H_{31-2n}$ -fenila, com $n = 0, 1, 2, 3$ e $YH = OH$).

[00066] Melhores resultados em vista de módulo flexural combinado com valores G_{1c} altos são, no entanto, observados quando E é um grupo fenol e mais preferido E-YH é bisfenol A.

[00067] O agente de capeamento de extremidade e o PP terminado em isocianato podem ser reagidos em uma temperatura apropriada por um tempo suficiente para causar reação entre os grupos isocianato e os grupos YH no agente de capeamento. Preferivelmente, esta reação continua por um período de cerca de 30 minutos a 4 horas, em uma temperatura na faixa de cerca de 60 a cerca de 100°C, preferivelmente cerca de 70 a cerca de 90°C, mais preferivelmente cerca de 80 a cerca de 90°C. Um catalisador, tal como qualquer um dos catalisadores de condensação discutidos acima (por exemplo, dilaurato de dibutila), pode ser usado para aumentar os tempos de reação na preparação de PP. Com certeza combinações de tais compostos podem ser usadas aqui.

[00068] Como preferivelmente essencialmente todos do um ou mais di-isocianatos tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente são reagidos com o agente de capeamento de extremidade, uma quantidade apropriada de capeador de extremidade deve ser usada para facilitar tal reação. A quantidade precisa vai depender com certeza da natureza, identidade e quantidade dos reagentes restantes que são usados para formar o aduto e desta maneira será deixada a critério daqueles versados comuns na técnica.

Resinas Epóxi

[00069] Em uma modalidade da presente invenção, as composições da invenção podem compreender ainda como componente C) uma ou mais resinas epóxi, isto é, compostos contendo epóxi embora a adição

de resinas epóxi não seja necessária. Preferivelmente, a quantidade de resinas epóxi empregada não excede 60% em peso, mais preferivelmente 40% em peso e mais preferivelmente 30% em peso. Particularmente preferíveis são as composições curáveis da presente invenção que são essencialmente livres de resinas epóxi. Compostos contendo epóxi comercialmente disponíveis para uso nas composições curáveis da presente invenção são ilustrados abaixo.

[00070] Os compostos contendo epóxi usados podem incluir compostos contendo epóxi multifuncionais, tais como C₁-C₂₈ alquila-, poli-fenol glicidil éteres; poliglicidil éteres de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-di-hidroxifenil metanol (ou bisfenol F, tal como RE-303-S ou RE-404-S disponível comercialmente da Nippon Kayaku, Japão), 4,4'-di-hidroxi-3,3'-dimetildifenil metano, 4,4'-di-hidroxidifenil dimetil metano (ou bisfenol A), 4,4'-di-hidroxifenil metil metano, 4,4'-di-hidroxidifenil ciclo-hexano, 4,4'-di-hidroxi-3,3'-dimetildifenil propano, 4,4'-di-hidroxidifenil sulfona e tris(4-hidroxifenil)metano; poliglicidil éteres de complexos de metal de transição; produtos de cloração e brominação dos difenóis acima mencionados; poliglicidil éteres de novolacas; poliglicidil éteres de difenóis obtidos através de esterificação de éteres de difenóis obtidos através de esterificação de sais de um ácido carboxílico aromático com um di-haloalcano ou di-halogênio dialquil éter; poliglicidil éteres de polifenóis obtidos através da condensação de fenóis e halogênio parafinas de cadeia longa contendo pelo menos dois átomos de halogênio; epóxi novolaca de fenol; epóxi novolaca de cresol; e combinações dos mesmos.

[00071] Dentre os compostos contendo epóxi comercialmente disponíveis adequados para uso na presente invenção estão derivados de poliglicidila de compostos fenólicos, tais como aqueles disponíveis sob as marcas registradas EPON 825, EPON 826, EPON 828, EPON 1001, EPON 1007 e EPON 1009, compostos contendo epóxi

cicloalifáticos tais como Araldite CY179 da Huntsman ou dispersões de origem aquosa sob as marcas registradas EPI-REZ 3510, EPI-REZ 3515, EPI-REZ 3520, EPI-REZ 3522, EPI-REZ 3540 ou EPI-REZ 3546 da Hexion; DER 331, DER 332, DER 383, DER 354 e DER 542 da Dow Chemical Co.; GY285 da Huntsman, Inc.; e BREN-S da Nippon Kayaku, Japão. Outros compostos contendo epóxi adequados incluem poliepóxidos preparados de polióis e similar e derivados de poliglicidila de novolacas fenol-formaldeído, os últimos estão disponíveis comercialmente sob as marcas registradas DEN 431, DEN 438 e DEN 439 da Dow Chemical Company e uma dispersão de origem aquosa ARALDITE PZ 323 da Huntsman.

[00072] Análogos de cresol estão também comercialmente disponíveis tais como ECN 1273, ECN 1280, ECN 1285 e ECN 1299 ou dispersões de origem aquosa ARALDITE ECN 1400 da Huntsman, Inc. SU-8 e EPI-REZ 5003 são epóxi de novolacas do tipo bisfenol A disponíveis da Hexion. Modificações epóxi ou fenóxi funcionais para melhorar adesão, flexibilidade e rigidez, tais como modificadores epóxi 67, 71, 84 e 505 da marca HELOXY. Quando usados, os modificadores epóxi ou fenóxi funcionais podem ser usados em uma quantidade de cerca de 1:1 a cerca de 5:1 com relação à resina curável com calor. Com certeza, combinações de resinas epóxi diferentes (compostos contendo epóxi) são também desejáveis para uso aqui.

[00073] Os compostos contendo epóxi podem ser usados na composição da presente invenção em uma quantidade de preferivelmente 0 a 60, mais preferivelmente 5 a 50 e mais preferivelmente 10 a 30 por cento em peso com base no peso total da composição curável.

Aditivos opcionais

[00074] As composições da invenção podem também conter catalisadores de cura, que são conhecidos daqueles versados na

técnica.

[00075] Exemplos de agentes de cura geralmente incluem compostos fenólicos tais como resinas de fenol, bisfenol A, bisfenol F ou fenol-formaldeído, aminas tais como imidazol e derivados de imidazol, ácidos sulfônicos tais como ácido para-tolueno sulfônico, ácido Lewis tais como haletos de boro ou alumínio e ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos.

[00076] Quando usado, o agente de cura está presente em uma quantidade suficiente para curar a composição, tal como cerca de 1 a cerca de 15 partes por cem partes de composição curável, por exemplo, cerca de 3 a cerca de 10 partes por cem partes de composição curável.

[00077] Em geral, as temperaturas de cura das composições da invenção estão entre 120 e 220°C, tal como entre 150 e 190°C, por um período de tempo de cerca de 2 minutos a 5 horas, mais preferivelmente de cerca de 60 minutos a 180 minutos. Então, as composições da invenção podem ser usadas em temperaturas relativamente moderadas para atingir produtividade muito boa. A cura pode, se desejado, ser realizada em dois estádios, por exemplo, através de interrupção do processo de cura ou, se um agente de cura for empregado para temperaturas elevadas, permitindo que a composição curável cure parcialmente em temperaturas menores.

[00078] Se desejado, diluentes reativos, por exemplo, óxido de estireno, butil glicidil éter, 2,2,4-trimetilpentil glicidil éter, fenil glicidil éter, cresil glicidil éter ou glicidil ésteres de compostos contendo grupo oxazolina, ácidos monocarboxílicos alifáticos, principalmente terciários, altamente ramificados, sintéticos, podem ser adicionados às composições curáveis para reduzir sua viscosidade.

[00079] Ainda, enrijecedores, plastificantes, extensores, microesferas, cargas e agentes de reforço, por exemplo, alcatrão da hulha, betume, fibras têxteis, fibras de vidro, fibras de asbestos, fibras

de boro, fibras de carbono, silicatos minerais, mica, quartzo em pó, óxido de alumínio hidratado, bentonita, wollastonita, caulim, sílica, aerogel ou pós de metal, por exemplo, pó de alumínio ou pó de ferro, e também pigmentos e corantes, tais como negro de fumo, corantes de óxido e dióxido de titânio, agentes de retardo de chama, agentes tixotrópicos, agentes de controle de fluxo, tais como silicones, ceras e estearatos, que podem, em parte, também ser usados como agentes de liberação do molde, promotores de adesão, antioxidantes e estabilizadores de luz, o tamanho de partícula e a distribuição de muitos dos quais podem ser controlados para variar as propriedades físicas e desempenho das composições da invenção, podem ser usados nas composições da invenção.

[00080] Quando usadas, cargas são usadas em uma quantidade suficiente para prover as propriedades reológicas desejadas. Cargas podem ser usadas em uma quantidade de até cerca de 50 por cento em peso, tal como cerca de 5 a cerca de 32 por cento em peso, por exemplo, cerca de 10 a cerca de 25 por cento em peso.

[00081] As cargas podem ser inorgânicas, tais como sílica. Por exemplo, a carga de sílica pode ser uma nanopartícula de sílica. A nanopartícula de sílica pode ser pré-dispersa em resinas epóxi e pode ser selecionada daquelas comercialmente disponíveis sob a marca registrada NANOPOX, tais como NANOPOX XP 0314, XP 0516, XP 0525 e XP F360 da Nano Resins, Alemanha. Esses produtos NANOPOX são dispersões de nanopartícula de sílica em resinas epóxi, em um nível de até cerca de 50% em peso. Esses produtos NANOPOX são acreditados ter um tamanho de partícula de cerca de 5 nm a cerca de 80 nm. NANOPOX NP 0314 é descrito pelo fabricante conter 40 por cento em peso de partículas de sílica tendo um tamanho de partícula de menos do que 50 nm de diâmetro em uma resina epóxi cicloalifática. Outros tipos de cargas podem também incluir partículas de núcleo-

casca tal como, por exemplo, descrito na Publicação de Patente de Aplicação Internacional Nº WO 2007/064801 A1 (Li) cuja descrição é aqui incorporado a título de referência.

Propriedades físicas das composições da invenção

[00082] As composições curáveis da presente invenção podem ser curadas para obter produtos curados tendo módulo flexural e resistência flexural sendo iguais ou maiores do que os valores para uma composição não contendo componente B), isto é, PP, em particular em formulações que não precisam conter resinas epóxi. Além disso, os "indicadores de rigidez" - valores K_{1C} e G_{1C} (K_{1C} significa fator de intensidade de estresse crítico e G_{1C} significa taxa de liberação de energia crítica) – devem ser aumentados comparado com as composições que não contêm o componente B).

[00083] Um objetivo da presente invenção é prover composição curável, a qual compreende após cura um módulo flexural de 2800 MPa ou mais, mais preferivelmente 3000 MPa ou mais e mais preferivelmente 3500 MPa ou mais e exibe valores G_{1C} acima de 200 J/m², mais preferivelmente acima de 250 J/m² e mais preferivelmente acima de 350 J/m² ou até mesmo tão alto quando pelo menos cerca de 400 J/m² ou pelo menos cerca de 450 J/m².

[00084] Conforme mencionado, a invenção refere-se também ao uso das composições curáveis na formação de preregs ou *towpregs* formados de uma camada ou feixe de fibras cheio com a composição curável com calor da invenção.

[00085] Com relação a isso, a invenção refere-se a processos para produção de um *preg* ou um *towpreg*. Um processo deste tipo inclui as etapas de (a) provisão de uma camada ou feixe de fibras; (b) provisão da composição curável com calor da invenção; e (c) união da composição curável com calor e da camada ou feixe de fibras para formar uma montagem de *preg* ou *towpreg*, respectivamente, e

exposição da montagem de *prepreg* ou *towpreg* resultante a condições de temperatura e pressão elevadas suficientes para encher a camada ou feixe de fibras com a composição curável com calor para formar uma *prepreg* ou *towpreg*, respectivamente.

[00086] Outro processo do tipo para produção de um *prepreg* ou *towpreg* inclui as etapas de (a) provisão de uma camada ou feixe de fibras; (b) provisão da composição curável com calor da invenção em forma líquida; (c) passagem da camada ou feixe de fibras através da composição curável com calor líquida para encher a camada ou feixe de fibras com a composição curável com calor; e (d) remoção do excesso de composição curável com calor da montagem de *prepreg* ou *towpreg*.

[00087] A camada ou feixe de fibra pode ser construído de fibras unidirecionais, fibras tecidas, fibras cortadas em pequenos pedaços, fibras não-tecidas ou fibras descontínuas, longas.

[00088] A fibra escolhida pode ser selecionada de carbono, vidro, aramida, boro, polialquileno, quartzo, polibenzimidazol, polieteretercetona, sulfeto de polifenileno, poli p-fenileno benzobisoxazol, carbeto de silício, fenolformaldeído, ftalato e naftenato.

[00089] O carbono é selecionado de poliacrilonitrila, piche e acrílico e o vidro é selecionado de vidro, S, vidro S2, vidro E, vidro R, vidro A, vidro AR, vidro C, vidro D, vidro ECR, filamento de vidro, vidro de grampo, vidro T e vidro de óxido de zircônio.

[00090] As composições da invenção (e *prepreg* ou *towpreg* preparados a partir das mesmas) são particularmente úteis na fabricação e na montagem de partes compósitas para usos finais aeroespaciais e industriais, ligação de compósito e partes de metal, núcleo e carga de núcleo para estruturas de sanduíche e superfície compósita.

[00091] A composição da invenção pode estar na forma de um

adesivo, selante ou revestimento, caso onde um ou mais de um promotor de adesão, um retardante de chama, uma carga (tal como a carga inorgânica mencionada acima ou uma diferente), um aditivo termoplástico, um diluente reativo ou não-reativo e um tixotropo podem ser incluídos. Ainda, as composições da invenção em forma adesiva podem ser postas em forma de película, caso onde um apoio, por exemplo, construído de náilon, vidro, carbono, poliéster, polialquileno, quartzo, polibenzimidazol, polieteretercetona, sulfeto de polifenileno, poli p-fenileno benzobisoxazol, carbeto de silício, fenolformaldeído, ftalato e naftenoato pode ser incluído.

EXEMPLOS

Síntese de prepolímeros de referência

1.1 Síntese do prepolímero de referência N° 1 (R-PU I)

[00092] 72,1 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1000$ g/mol) e 0,5 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 13,2 g de 1,6-hexametileno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianatos em excesso, 16,6 g de bisfenol A e cerca de 30 mg de dilaurato de dibutilestanho (DBTL) são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado determinando o teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.2 Síntese do prepolímero de referência N° 2 (RPU II)

[00093] 72,1 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 2000$ g/mol) e 0,5 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 19,5 g de 4,4'-metileno difenil di-isocianato (4,4'-MDI) são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianatos em excesso, 16,6 g de bisfenol A e cerca de 30 mg

de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas em cerca de 100°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.3 Síntese do prepolímero de referência N° 3 (R-PU-III) como uma reação de uma etapa aplicando uma razão molar de OH:NCO de 2:1 – nenhuma agente de capeamento é usado.

[00094] 140,0 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) são derretidos a 90°C e água é removida. 8,8 g de 2,4-tolueno di-isocianato e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados enquanto agitando. A mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.4 Síntese do prepolímero de referência N° 4 (R-PU-IV) como uma reação de uma etapa aplicando uma razão molar de OH:NCO de 2:1 – nenhum agente de capeamento é usado.

[00095] 140,0 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) são derretidos a 90°C e água é removida. 12,5 g de 2,4-MDI e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados enquanto agitando. A mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

Síntese dos aditivos de enrijecimento da presente invenção

1.5 Síntese do prepolímero N° 1 (PU) usando PTHF 1000

[00096] 72,6 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1000$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para completar a reação dos grupos isocianato em excesso, 32,2 g de bisfenol A e cerca de 30 mg

de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas em cerca de 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.6 Síntese do prepolímero N° 2 (PU II) usando PTHF 1400

[00097] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para completar a reação dos grupos isocianato em excesso, 33,2 g de bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.7 Síntese do prepolímero N° 3 (PU III) usando PTHF 1000/2000 (1:1)

[00098] 48,4 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1000$ g/mol), 48,4 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 2000$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 33,2 g de bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.8 Síntese do prepolímero N° 4 (PU IV) usando PTHF 1400/2000 (1:1)

[00099] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol), 144,0 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 2000$ g/mol) e 2,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura,

54,2 g e 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para completar a reação dos grupos isocianato em excesso, 66,4 g de bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.9 Síntese do prepolímero N° 5 (PU V) usando PTHF 1000/2000 (2:3)

[000100] 29,0 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1000$ g/mol), 87,2 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 2000$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 33,2 g de bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.10 Síntese do prepolímero N° 7 (PU VII) usando PTHF 1400 e 2,4'-MDI

[000101] 101,6 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol), 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 39,0 g de 2,4-metilenodifenildi-isocianato (2,4-MDI) são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 32,9 g de bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.11 Síntese do prepolímero N° 8 (PU VIII) usando PPG 1000

[000102] 77,5 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1000$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 33,2 g de bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.12 Síntese do prepolímero N° 9 (PU IX) usando TMP 2%

[000103] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 2,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 29,0 g de 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 33,2 g de bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.13 Síntese do prepolímero N° 10 (PU X) usando n-butil amina como agente de capeamento

[000104] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 10,6 g de n-butil amina e cerca de 30 mg

de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 30 minutos em cerca de 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.14 Síntese do prepolímero N° 11 (PU XI) usando n-butil amina/Bisfenol A (1/1 mol/mol) como agente de capeamento

[000105] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 5,3 g de n-butil amina, 16,4 g de Bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas em cerca de 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.15 Síntese do prepolímero N° 12 (PU XII) usando 3-aminopropanol como agente de capeamento

[000106] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 11,0 g de 3-aminopropanol e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 30 minutos em cerca de 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.16 Síntese do prepolímero N° 13 (PU XIII) usando resorcinol como agente de capeamento

[000107] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 16,1 g de resorcinol e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.17 Síntese do prepolímero N° 14 (PU XIV) usando cardanol como agente de capeamento

[000108] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g de trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 43,4 g de cardanol e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.18 Síntese do prepolímero N° 15 (PU XV) usando TMP trifuncional

[000109] 117,3 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) são derretidos a 70°C e água é removida. 27,1 g de 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 33,2 g de Bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da

determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.19 Síntese do prepolímero N° 16 (PU XVI) usando na primeira etapa da síntese uma razão molar de OH:NCO = 1:1,7

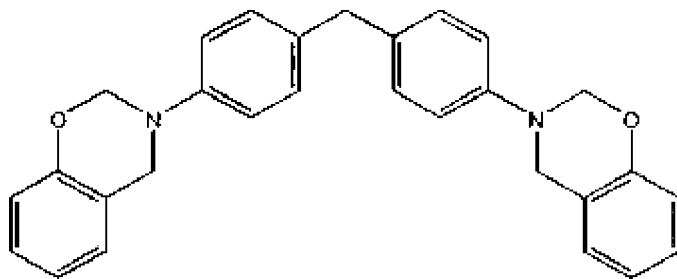
[000110] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 24,8 g de 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 27,1 g de Bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

1.20 Síntese do prepolímero N° 17 (PU XVII) aplicando na primeira etapa da síntese uma razão molar de OH:NCO = 1:1,5

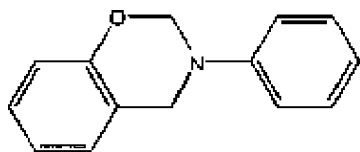
[000111] 101,7 g de politetra-hidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g trimetilolpropano são misturados e derretidos a 70°C e água é removida. A esta mistura, 21,85 g de 2,4-tolueno di-isocianato são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75°C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 19,4 g de Bisfenol A e cerca de 30 mg de DBTL são adicionados a 75°C e a mistura é agitada por 2 horas a 85°C-90°C. O progresso da reação é monitorado através da determinação do teor de NCO da mistura. O produto final não contém quaisquer grupos NCO livres restantes.

Preparação/avaliação das composições da invenção

[000112] Aqui composições curáveis por calor incluindo MDA-fenil benzoxazina e N-fenil benzoxazina como uma resina de matriz de benzoxazina N-arilada são usadas.

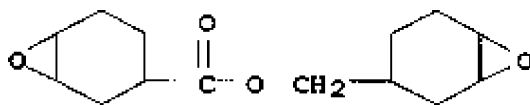


MDA-fenil benzoxazina



N-fenil benzoxazina

[000113] Adicionalmente para a amostra 26 um diepóxido cicloalifático disponível sob a marca registrada Cyracure UVR 6110 da Dow Chemical Company (no CY que segue) é usado.



Diepóxido cicloalifático (CY)

[000114] Amostra 1 (como uma amostra controle) consiste em MDA-fenil benzoxazina sozinha.

[000115] Para testar os prepolímeros descritos acima quanto às suas propriedades de enrijecimento, misturas de MDA-fenil benzoxazina com quantidades diferentes dos prepolímeros foram preparadas simplesmente misturando a benzoxazina com o respectivo prepolímero e aplicação de um vácuo (0,1 kPa (< 1 mbar)) a 105 a 115°C por cerca de 15 a 30 minutos enquanto agitando, até que o prepolímero fosse homogeneamente dissolvido na benzoxazina. A formulação então preparada foi armazenada em um recipiente vedado em temperatura ambiente.

[000116] As amostras 2 e 3 são amostras controle compreendendo 80% em peso de MDA-fenil benzoxazina e 20% em peso de

prepolímeros preparados através do uso de di-isocianatos simétricos, isto é, tendo dois grupos isocianato de reatividade idêntica. O prepolímero usado na Amostra 2 é R-PU I e o prepolímero usado na Amostra 3 é R-PU II.

[000117] As amostras de acordo com a invenção são as amostras 4 a 18. A amostra 4 é uma mistura 80/20 (p/p) de MDA-fenil benzoxazina e PU I. As amostras 5, 6 e 7 são misturas 90/10 (p/p), 80/20 (p/p) e 70/30 (p/p) de MDA-fenil benzoxazina e PU II. As amostras 8 a 18 contêm 80% em peso de MDA-fenil benzoxazina e 20% em peso de um enrijecedor de prepolímero. O enrijecedor de prepolímero da amostra 8 é PU III, da amostra 9 é PU IV, da amostra 10 é PU V, da amostra 11 é PU VII, da amostra 12 é PU VIII, da amostra 13 é PU IX, da amostra 14 é PU X, da amostra 15 é PU XI, da amostra 16 é PU XII, da amostra 17 é PU XIII e da amostra 18 é PU XIV.

[000118] As amostras 19 a 21 contêm 80% em peso de MDA-fenil benzoxazina e 20% em peso de um enrijecedor de prepolímero. O enrijecedor de prepolímero da amostra 19 é PU XV, da amostra 20 é PU XVI e da amostra 21 é PU XVII.

[000119] As amostras 22 e 23 contêm 80% em peso de MDA-fenil benzoxazina e 20% em peso de um enrijecedor de prepolímero de referência. O enrijecedor de prepolímero da amostra 22 é R-PU III e da amostra 23 é R-PU IV.

[000120] A amostra 24 descreve uma mistura 80/20 (p/p) de uma mistura de resina de benzoxazina e enrijecedor de prepolímero PU II. A mistura de resina de benzoxazina é 60/40 (p/p) de MDA-fenil benzoxazina e N-fenil benzoxazina.

[000121] A amostra 25 descreve uma mistura 80/80 (p/p) de uma mistura de resina de benzoxazina e enrijecedor de prepolímero PU IV. A mistura de resina de benzoxazina é 60/40 (p/p) de MDA-fenil benzoxazina e N-fenil benzoxazina.

[000122] A amostra 26 descreve uma mistura 70/20/10 (p/p/p) de uma mistura de resina de benzoxazina, diepóxido CY cicloalifático e enrijecedor de prepolímero PU II. A mistura de resina de benzoxazina é 60/40 (p/p) de MDA-fenil benzoxazina e N-fenil benzoxazina.

[000123] As composições curáveis foram curadas em recipientes vedados em um forno de secagem com ar circulante a 180°C por 3 horas. Subsequentemente, as Amostras foram tiradas do forno de secagem, removidas do recipiente e esfriadas para temperatura ambiente.

[000124] As amostras curadas foram caracterizadas usando os métodos analíticos que seguem: As temperaturas de transição vítrea foram obtidas através de análise dinâmica-mecânica-térmica (DMTA) de amostras cortadas para um tamanho de 35 mm x 10 mm x 3,2 mm. As amostras foram aquecidas de 25°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min para uma temperatura final de 250°C. As temperaturas de transição vítrea foram obtidas do valor máximo do módulo de perda vs. diagramas de temperatura. Resistência flexural e módulo flexural foram determinados de acordo com ASTM D790 usando amostras de um tamanho de 90 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, amplitude = 50,8 mm, velocidade = 1,27 mm/min. Os valores K_{1c} e G_{1c} foram determinados de acordo com ASTM D5045-96 usando os chamados espécimes de teste entalhe etch de dobra única "single etch notch bending (SENB)" de 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm de tamanho.

Tabela 1

Amostra	T _g [°C]	Resistência Flexural [MPa]	Módulo Flexural [MPa]	K _{1c} [MPa m ^{0,5}]	G _{1c} [J/m ²]	Homogeneidade
1	200	170	4650	0,78	115	N/A
2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Não
3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Não
4	182	145	3900	1,01	230	Sim

5	195	150	3700	1,03	252	Sim
6	193	130	4000	1,22	327	Sim
7	186	105	2800	1,35	571	Sim
8	195	130	3950	0,99	218	Sim
9	199	135	3500	1,27	404	Sim
10	192	70	3400	1,18	359	Sim
11	n.d.	135	3300	1,29	442	Sim
12	n.d.	125	3550	1,00	247	Sim
13	n.d.	130	3700	1,30	401	Sim
14	n.d.	130	3400	1,17	353	Sim
15	n.d.	120	3000	1,13	373	Sim
16	n.d.	115	2800	1,18	436	Sim
17	n.d.	110	3050	1,28	471	Sim
18	189	125	3100	1,25	421	Sim
19	n.d.	130	3100	1,21	414	Sim
20	192	120	3350	1,07	300	Sim
21	n.d.	130	3250	1,23	408	Sim
22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Não
23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Não
24	153	130	1,52	1,52	625	Sim
25	152	135	1,63	1,63	635	Sim
26	186	160	1,00	1,00	210	Sim

[000125] As Amostras 2 e 3 não são compatíveis com a benzoxazina N-arilada, conforme notado pela falta de homogeneidade. A cura dessas amostras leva a produtos tendo superfícies de aderência.

[000126] No entanto, as Amostras baseadas em prepolímeros como enrijecedores, onde os prepolímeros foram sintetizados usando diisocianatos tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente, são homogêneos e não exibem superfícies de tolerância. Além disso, as Amostras 4 a 18 mostram um aumento significativo de valores G_{1c} indicando uma resistência a impacto aumentada. Surpreendentemente não há nenhum ou quase nenhum efeito sobre a temperatura de transição vítrea. Ainda, a diminuição na resistência flexural e no módulo

flexural é muito baixa.

[000127] Comparando as Amostras 5 a 7 é constatado que um aumento de teor de enrijecedor de prepolímero para 30% em peso leva a produtos curados exibindo um valor G_{1c} muito alto. No entanto, a resistência flexural e em particular módulo flexural são significativamente diminuídos.

[000128] Uma comparação de Amostras 6, 14 e 15 mostra a influência da molécula de capeamento de extremidade usada para capear na extremidade grupos isocianato livres na síntese dos prepolímeros. Enquanto a Amostra 6 faz uso de bisfenol A como capeador de extremidade único na síntese de prepolímero, para a preparação do prepolímero da Amostra 14 uma mistura 50/50 (razão molar 1:1) de bisfenol A e n-butilamina foi usada. Na Amostra 15, o prepolímero usado foi apenas capeado na extremidade com n-butilamina. A maior influência é vista sobre o módulo flexural, que é aumentado quando bisfenol A é substituído por n-butilamina. No entanto, prepolímeros capeados de n-butilamina são ainda adequados, embora não sendo preferidos. Desta maneira, capeadores de extremidade fenólicos são preferidos na presente invenção. Isto é ainda mais verdadeiro para a Amostra 16, onde um prepolímero é usado, que é capeado na extremidade com um 3-aminopropanol, ainda exibindo um valor G_{1c} muito bom, mas um módulo flexural relativamente pobre.

[000129] As Amostras 22 e 23 não são compatíveis com benzoxazina N-arilada, conforme notado por uma falta de homogeneidade.

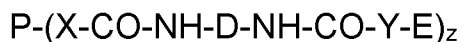
[000130] As Amostras 24 a 26 mostram que os produtos curados de misturas de resina de benzoxazina N-arilada e misturas de resinas de benzoxazina N-arilada e uma resina epóxi, cada mistura compreendendo um enrijecedor de prepolímero da presente invenção, exibem valores G_{1c} muito altos.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição curável homogênea, caracterizada pelo fato de que compreende:

A) um componente benzoxazina N-arilada, e

B) um prepolímero da estrutura geral que segue:



em que

P é um resíduo z-valente ;

X e Y são independentemente selecionados do grupo consistindo em NR', O e S,

em que R' é hidrogênio ou um resíduo selecionado do grupo consistindo em resíduos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, aromáticos e heteroaromáticos;

D é um resíduo divalente de um di-isocianato compreendendo dois grupos isocianato tendo reatividade diferente, dos quais dois grupos isocianato com reatividade diferente foram removidos para formar dois sítios de ligação (valências);

E é um resíduo de capeamento de extremidade selecionado do grupo consistindo em resíduos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, aromáticos e heteroaromáticos; e

z é um inteiro de 1 a 12,

em que a composição curável homogênea exibe após a cura G_{1c} de mais que 200 J/m² de acordo com ASTM 05045-96 utilizando espécimes de teste entalhe etch de dobra única (*single etch notch bending*) de 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm de tamanho.

2. Composição curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que P é selecionado do grupo consistindo em resíduos de poliéter e resíduos de poliéster.

3. Composição curável de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que X e Y são independentemente

selecionados do grupo consistindo em NH e O.

4. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que D é um resíduo obtido através da remoção dos dois grupos isocianato de um di-isocianato selecionado do grupo consistindo em 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI), naftaleno 1,8-di-isocianato (1,8-NDI), di-isocianato de 2,4'-metilenodifenila (2,4'-MDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclo-hexano (isoforona di-isocianato, IPDI), isocianato de 2-isocianatopropilciclo-hexil, 1-metil-2,4-di-isocianatociclo-hexano, produtos de hidrogenação dos di-isocianatos aromáticos acima mencionados, 1,6-di-isocianato-2,2,4-trimetil hexano, 1,6-di-isocianato-2,4,4-trimetil hexano, 2-butil-2-etilpentametileno di-isocianato e lisina di-isocianato.

5. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que E é um resíduo aromático compreendendo grupos hidroxila fenólicos.

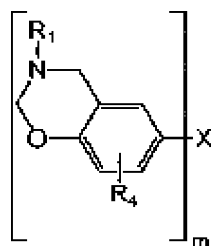
6. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que z é um inteiro de 2 a 6.

7. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que P é um poliéter, X e Y são O, D é um resíduo obtido através da remoção dos dois grupos isocianato de 2,4-tolueno di-isocianato ou 2,4'-metilenodifenil di-isocianato, E é um resíduo aromático compreendendo um grupo hidroxila fenólico e $z = 2$ ou 3.

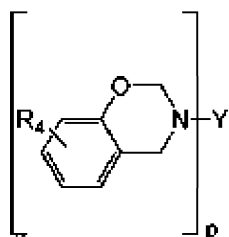
8. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que P é um resíduo trivalente ($z=3$) derivado de um trimetilolpropano.

9. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o componente

benzoxazina N-arilada é representado pela estrutura



em que m é 1-4, X é um membro selecionado do grupo que consiste em uma ligação direta (quando m é 2), alquila (quando m é 1), alquilenos (quando m é 2-4), carbonila (quando m é 2), oxigênio (quando m é 2), tiol (quando m é 1), enxofre (quando m é 2), sulfóxido (quando m é 2) e sulfona (quando m é 2), R₁ é arila e R₄ é um membro selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, alquila, alquenila ou



em que p é 2, Y é selecionado do grupo consistindo em bifenila (quando p é 2), difenil metano (quando p é 2), difenil isopropano (quando p é 2), difenil sulfeto (quando p é 2), difenil sulfóxido (quando p é 2), difenil sulfona (quando p é 2) e difenil cetona (quando p é 2) e R₄ é selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila e alquenila.

10. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o componente benzoxazina N-arilada está presente em uma quantidade na faixa de 50 a 95 por cento em peso, com base no peso total da composição curável.

11. Composição adesiva, selante ou de revestimento, caracterizada pelo fato de que compreende ou consiste na composição curável como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

12. Composição curável de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de que a benzoxazina N-arilada está presente em uma quantidade na faixa de 50 a 95% em peso, com base no peso total do componente benzoxazina N-arilada e do prepolímero.

13. Composição curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a benzoxazina N-arilada está presente em uma quantidade na faixa de 55 a 85% em peso, com base no peso total do componente benzoxazina N-arilada e do prepolímero.

14. Composição curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a benzoxazina N-arilada está presente em uma quantidade na faixa de 70 a 90% em peso, com base no peso total do componente benzoxazina N-arilada e do prepolímero.

15. Composição curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o componente benzoxazina N-arilada compreende pelo menos um de MDA-fenil benzoxazina e N-fenil benzoxazina.

16. Composição curável de acordo com a composição 15, caracterizada pelo fato de que D é um resíduo obtido pela remoção de dois grupos isocianato de 2,4-tolueno di-isocianato (2,4-TDI) ou 2,4'-metilenodifenil di-isocianato (2,4'-MDI).

17. Composição curável de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que Y e E são resíduos de bisfenol.

18. Composição curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende um agente de cura.