



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

(11) PI 0820012-2 B1



(22) Data do Depósito: 02/12/2008

(45) Data de Concessão: 03/09/2019

(54) Título: COMPOSIÇÕES BASEADAS EM BENZOXAZINA CURÁVEIS, SUA PREPARAÇÃO E PRODUTOS CURADOS A PARTIR DAS MESMAS

(51) Int.Cl.: C08K 5/35; C07D 498/06; C08L 101/00; C08K 3/00; C08K 5/00.

(30) Prioridade Unionista: 06/12/2007 US 60/992,917.

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

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

(86) Pedido PCT: PCT US2008013291 de 02/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/075744 de 18/06/2009

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

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES BASEADAS EM BENZOXAZINA CURÁVEIS, SUA PREPARAÇÃO E PRODUTOS CURADOS A PARTIR DAS MESMAS A presente invenção refere-se a uma composição curável compreendendo: pelo menos uma benzoxazina e pelo menos um aditivo de enrijecimento que pode ser ligado a pelo menos uma benzoxazina no processo de cura, caracterizada pelo fato de que o aditivo de enrijecimento é distribuído na composição curada em forma de domínios distintos, e que pelo menos 50% dos domínios distintos se relacionavam com a quantidade total de domínios distintos tendo um comprimento máximo em qualquer direção de espaço na faixa de 1 O nm a 500 nm conforme determinado através de microscopia de elétron de transmissão (TEM).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÕES BASEADAS EM BENZOXAZINA CURÁVEIS, SUA PREPARAÇÃO E PRODUTOS CURADOS A PARTIR DAS MESMAS"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a macromônômeros de benzoxazina curáveis, a um método de preparação de macromônômeros de benzoxazina curáveis e a produtos curados obtidos a partir dos macromônômeros de benzoxazina curáveis. Mais particularmente, a presente invenção refere-se ao aperfeiçoamento de propriedades mecânicas e térmicas de monômeros de benzoxazina através do uso de enrijecedores de separação de fase.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA ANTERIOR

Polímeros de benzoxazina se prestam à fabricação de uma ampla variedade de itens tais como compostos de moldagem, *towpregs* e *prepregs* ao serem compostos com fibras de reforço. Polímeros de benzoxazina são desejáveis devido às suas excelentes propriedades de estabilidade térmica e mecânicas, reações colaterais mínimas e taxas de cura razoavelmente rápidas. Ao mesmo tempo, polímeros de benzoxazina têm uma química relativamente direta e podem ser feitos a partir de reagentes que são mais econômicos do que outros polímeros de termoajuste, tais como resinas de bismaleimidadas, poliamidas e éster de cianato variando na mesma faixa de temperatura de aplicação desejada que polímeros de benzoxazina. Em comparação, um polímero de benzoxazina básico bem conhecido na técnica e feito de dois moles de anilina, um mol de bisfenol A e quatro mols de formaldeído tem um custo de fabricação bastante razoável.

25 Há várias abordagens que fazem uso de química de benzoxazina. Em algumas abordagens, monobenzoxazinas feitas de monofenóis tal como fenol, monoaminas tal como anilina e formaldeído são empregadas para formar polímeros. No entanto, esses compostos têm baixa viscosidade e pressão de vapor indesejavelmente alta e os produtos obtidos após cura mostram baixa densidade de reticulação.

30 Outras abordagens fazem uso das chamadas benzoxazinas difuncionais formadas ou através de reação de diaminas com monofenóis ou

difenóis com monoaminas e formaldeído. A vantagem desses compostos sobre monobenzoxazinas é seu meio para alta viscosidade, pressão de vapor baixa e densidade de reticulação razoavelmente alta após cura.

5 Em ainda outra abordagem, diaminas e difenóis juntos com uma quantidade apropriada de formaldeído têm sido usados para sintetizar benzoxazinas com mais de duas porções benzoxazina por molécula.

Em um estudo Takeichi, Kano & Agag (publicado em *Polymer* 46 (2005) pp. 12172-121800 investigaram a influência de diaminas alifáticas diferindo em comprimento de cadeia, que foram usadas na preparação de benzoxazinas com bisfenol A e paraformaldeído, sobre o alongamento de ruptura da película de benzoxazina curada. Em comparação com diaminas aromáticas elas exibem resistência e módulo menores. No entanto, a maior das diaminas alifáticas de cadeia longa investigadas tinha um comprimento de cadeia de apenas seis átomos de carbono entre os dois grupos amino.

15 A US 2003/0023007 descreve benzoxazinas capeadas na extremidade com amina aromática primária de peso molecular baixo e seu uso para produção de compostos de moldagem, *towpregs* e *prepegs* ao serem compostas com fibras de reforço. No entanto, os inventores fizeram uso de diaminas e difenóis tendo dimensões moleculares relativamente pequenas e o produto alvo tinha um peso molecular muito baixo devido a capeamento de extremidade extensivo do produto.

Em ainda outra publicação de Allen & Ishida (*Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) pp. 2798-2809) o efeito de comprimento de cadeia de diamina alifática sobre as propriedades física e mecânica de resinas de polibenzoxazina flexíveis foi investigado. A diamina mais longa usada na síntese de monobenzoxazinas foi 1,12-diamino dodecano.

Em três publicações de Pedidos de Patente Japoneses Nos. 2007-146070, 2007-154018 e 2007-106800 Yuji, Kazuo & Hatsuo apresentaram monômeros de benzoxazina derivados de formaldeído, difenóis e diaminas separados. Na JP-A 2007-154018, hexametileno diaminas com substituintes do grupo metila na cadeia de hexametileno foram constatadas prover resinas de termoajuste, que excedem em propriedades dielétricas e tendo

constante dielétrica aperfeiçoada e perda dielétrica reduzida. O mesmo aperfeiçoamento foi encontrado na JP-A 2007-106800 para emprego alternativo de uma diamina contendo um radical alifático com um anel benzeno entre os dois grupos amino. Finalmente uma alternativa adicional para resolver o problema de permissividade é publicada na JP-A 2007-146070 onde como a única diamina na preparação das benzoxazinas polissiloxano diaminas com até dez átomos de Si são descritas.

No entanto, nenhuma das benzoxazinas acima mencionadas é capaz de satisfazer a necessidade de um aditivo de enrijecimento baseado em benzoxazina a ser usado em uma faixa ampla de formulações curáveis baseadas em monobenzoxazina e/ou dibenzoxazina como, por exemplo, compostos de moldagem, materiais compósitos, adesivos reativos e selantes e materiais de revestimento. Em particular, produtos de termoajuste exibindo resistência à tensão alta, temperaturas de transição vítrea altas e módulo elástico alto (módulo E) sem exibir simultaneamente rigidez de fratura, resistência a impacto e corte e tensão na ruptura inferiores são necessários. Desta maneira, rigidez de fratura, resistência a impacto e corte e tensão na ruptura altas sem perda de resistência à tensão, temperaturas de transição vítrea e módulo elástico menores de tais materiais curados é um objetivo da presente invenção.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Foi surpreendentemente constatado que as necessidades acima podem ser satisfeitas por uma composição baseada em benzoxazina curável contendo pelo menos uma benzoxazina e pelo menos um aditivo de enrijecimento que pode ser ligado a pelo menos uma benzoxazina no processo de cura, onde o aditivo de enrijecimento é distribuído na composição curada na forma de domínios separados, e que pelo menos 50% dos domínios separados relacionados com a quantidade total de domínios separados têm um comprimento máximo em qualquer direção de espaço na faixa de 10 nm a 500 nm conforme determinado através de microscopia de elétron de transmissão (TEM).

Preferivelmente pelo menos 60%, mais preferivelmente pelo

menos 75% e mais preferivelmente pelo menos 90% dos domínios distintos relacionados com a quantidade total de domínios distintos têm um comprimento máximo em qualquer direção de espaço na faixa de 10 nm a 500 nm conforme determinado através de microscopia de elétron de transmissão.

5 Preferivelmente o comprimento máximo dos domínios em qualquer direção de espaço está na faixa de cerca de 20 a cerca de 300 nm, mais preferivelmente cerca de 25 a cerca de 200 nm conforme determinado através de microscopia de elétron de transmissão. Preferivelmente pelo menos 60%, mais preferivelmente pelo menos 75% e mais preferivelmente ainda pelo menos 90% dos domínios separados estão dentro de qualquer uma das faixas de tamanho de domínio distinto preferidas mencionadas acima.

Se o tamanho de domínio distinto tiver que ser determinado em composições curáveis contendo material em partícula adicional, tais como partículas de nanossilica ou similar, uma preparação vazia tendo a mesma
15 composição (exceto o material de partícula) é preparada para determinar os tamanhos de domínio distinto e distribuição de tamanho de domínio distinto.

Em particular foi surpreendente constatar que o aperfeiçoamento desejado com relação à taxa de liberação de energia crítica (G1c) de resinas baseadas em benzoxazina curadas pode ser conseguido provendo as composições curáveis descritas acima.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para permitir que um versado na técnica produza tais composições curáveis da invenção, enrijecedores, em particular enrijecedores termoplásticos, são adequados para formar os domínios distintos separados por fase em uma matriz de benzoxazina. Tais enrijecedores termoplásticos
25 serão descritos a seguir.

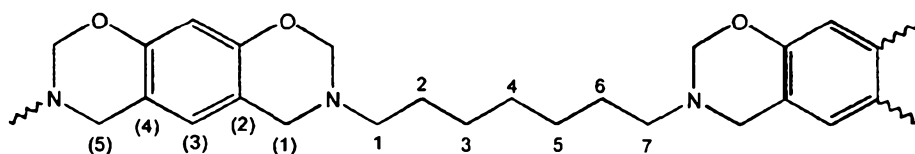
Enrijecedores termoplásticos baseados em benzoxazina

Enrijecedores baseados em benzoxazina são enrijecedores curáveis consistindo em um macromônomo de benzoxazina curável.

30 Tais macromônomo de benzoxazina curáveis contêm pelo menos 3 anéis benzoxazina e pelo menos um fragmento alifático, heteroalifático, aralifático, heteroalifático, aromático ou heteroaromático, o fragmento

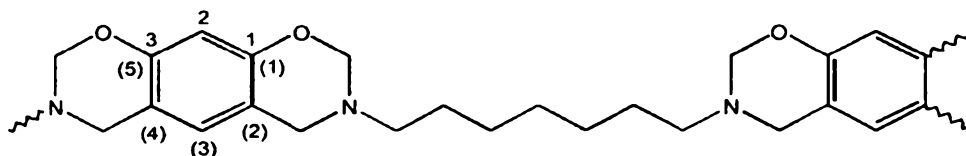
compreendendo uma cadeia de átomo mais curta contendo pelo menos 40 átomos consecutivos entre dois átomos de nitrogênio de benzoxazina ou entre dois átomos de oxigênio de benzoxazina, e a dita cadeia de átomo não deve incluir quaisquer átomos de anel oxazina. Preferivelmente, os ditos macromônmeros de benzoxazina curáveis compreendem pelo menos 50, mais preferivelmente pelo menos 70 e mais preferivelmente pelo menos 100 átomos consecutivos entre dois átomos de nitrogênio de benzoxazina ou entre dois átomos de oxigênio de benzoxazina, e a dita cadeia de átomo não deve incluir quaisquer átomos do anel oxazina.

10 A contagem da cadeia de átomo mais curta entre dois átomos de nitrogênio de benzoxazina pode ser exemplificada na estrutura que segue:



A cadeia de átomo mais curta contém 7 átomos consecutivos. Uma vez que a cadeia de átomo mais curta contendo 5 átomos consecutivos marcados com números em parênteses inclui átomos de anel oxazina (átomo marcado (1)) ela não é uma cadeia de átomo permissível na determinação da cadeia de átomo mais curta.

A contagem da cadeia de átomo mais curta entre dois átomos de oxigênio de benzoxazina pode ser exemplificada na estrutura que segue:



A cadeia de átomo mais curta contém 3 átomos consecutivos. A cadeia de átomo contendo 5 átomos consecutivos marcados com números em parênteses é mais longa e então não a cadeia de átomo mais curta. Uma cadeia de átomo incluindo quaisquer átomos de oxazina novamente não é permissível na determinação de qualquer comprimento de cadeia de átomo.

O comprimento mínimo do pelo menos fragmento no macromônmero de benzoxazina curável, que compreende uma cadeia de átomo

mais curta contendo pelo menos 40 átomos consecutivos entre dois átomos de nitrogênio de benzoxazina ou entre dois átomos de oxigênio de benzoxazina, e que não deve incluir quaisquer átomos de anel oxazina, assegura que o fragmento seja flexível o suficiente para satisfazer as necessidades de separação de fase na resina de benzoxazina.

Tais macromônômeros de benzoxazina podem ser preparados a partir de poliaminas primárias, preferivelmente diaminas e polifenóis, preferivelmente difenóis de natureza química diferente na presença de formaldeído ou um composto de liberação de formaldeído, tal como paraformaldeído, trioxano, polioximetileno ou formalina.

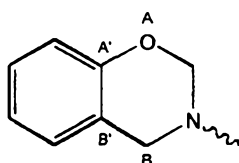
Enquanto os monômeros de benzoxazina exibem um comportamento termoplástico, os produtos obtidos através da cura de macromônômeros de benzoxazina são termoajustados. A reação de cura pode ser realizada através de aquecimento com ou sem catalisadores ou aditivos adicionais; no entanto, em temperaturas menores o uso de um catalisador é necessário na maioria dos casos.

Os macromônômeros de benzoxazina curáveis podem ser lineares ou ramificados. Produtos lineares são obtidos através do uso de diaminas e difenóis. Incorporação de aminas com mais de dois grupos amino primários ou polifenóis com mais de dois grupos hidroxila fenólicos leva a macromônômeros ramificados.

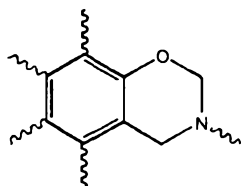
O termo "macromônômero de benzoxazina" conforme usado na presente invenção refere-se a um oligômero ou polímero compreendendo pelo menos uma unidade benzoxazina polimerizável.

O termo "unidade benzoxazina polimerizável" refere-se a um elemento estrutural de um oligômero ou polímero compreendendo pelo menos um anel benzoxazina, onde o anel benzoxazina exibe uma estrutura de anel fechado.

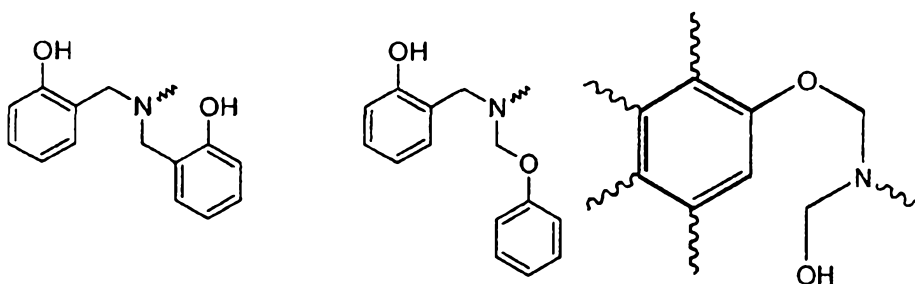
Parte dos pelo menos 3 anéis benzoxazina no macromônômero de benzoxazina curável da presente invenção pode ser "de anel aberto" e serão também contados como anel benzoxazina no sentido da presente invenção, isto é, pode ter uma estrutura



onde a ligação covalente entre os átomos A e A' ou átomos B e B' é aberta, ao invés de



Exemplos adicionais para estruturas de anel aberto são dados abaixo.



- 5 A estrutura de anel aberto influencia as propriedades do macro-
monômero de benzoxazina pelo fato de que ela o torna menos rígido e exi-
bindo ductilidade aperfeiçoada. O número de estruturas de anel aberto ge-
ralmente não é mais do que 60%, preferivelmente não mais do que 40 e
mais preferivelmente não mais do que 20% do número total de estruturas de
10 benzoxazina de anel fechado e anel aberto.

- Usando combinações diferentes de poliaminas e/ou polifenóis,
as propriedades, tais como temperatura de transição vítrea, viscosidade e
solubilidade dos macromonômeros de benzoxazina curáveis termoplásticos
podem ser variadas em uma faixa ampla. Desta maneira, macromonômeros
15 de benzoxazina podem ser fluidos a sólidos e a temperatura de transição
vítrea dos materiais curados pode ser variada a partir de cerca de -100° C a
mais do que 200° C. Mesmo material curado tendo mais de uma temperatura
de transição vítrea pode ser obtido. Escolha de um ou mais fragmentos dife-
rentes, de cadeia longa, chamados "moles", tendo as cadeias de pelo menos
20 40 átomos mencionadas acima permite o ajuste de miscibilidade e compati-

bilidade para várias resinas bem como o ajuste de estruturas de fase interna de resinas diferentes, quando o macromônomo de benzoxazina curável é usado como um enrijecedor para aperfeiçoar a resistência a impacto e para dar temperatura de transição vítrea alta e módulo elástico simultaneamente.

5 Os macromônomo de benzoxazina curáveis se destacam pela sua boa resistência a solventes e boa estabilidade em armazenamento em temperatura ambiente e até 40 a 60° C. Eles mostram ainda um fluxo frio reduzido.

Os enrijecedores de macromônomo de benzoxazina curáveis
10 podem ser preparados em um solvente, os reagentes incluindo pelo menos um polifenol, pelo menos uma poliamina primária e formaldeído ou um reagente de liberação de formaldeído. O método de preparação desses enrijecedores compreende: combinação dos ditos reagentes, aquecimento da mistura dos ditos reagentes sob refluxo, remoção de água da mistura de reação
15 e separação do macromônomo de benzoxazina curável do solvente, com o que pelo menos um dos polifenóis é tal que a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos hidroxila fenólicos contém pelo menos 40 átomos; e/ou pelo menos uma das poliaminas primárias é tal que a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos amino primários contém pelo menos 40 átomos.

20 Em particular um teor alto de fragmentos "moles" de, por exemplo, 50% em peso com base no peso total do macromônomo de benzoxazina curável ou até mesmo mais, tal como 70 ou 80% em peso, vai resultar em enrijecedores altamente preferidos.

A constituição química dos fragmentos moles pode variar em
25 faixas muito amplas e pode ser, por exemplo, escolhida de poliéteres, poliésteres, poliuretanos, poli(met)acrilatos, polibutadienos e similar, bem como resíduos polidialquilsiloxanos ou hidrocarboneto contendo siloxanos. Além de polímeros, oligômeros e monômeros de cadeia longa podem ser usados também. Em geral, o fragmento mole é personalizável livre e pode, por exemplo,
30 ser construído através de química de poliuretano.

Em uma modalidade preferida adicional, o enrijecedor inclui uma mistura de dois ou mais fragmentos moles dentro de um macromônomo de

benzoxazina curável para ajustar as propriedades para que sejam compatíveis com a matriz de resina onde o monômero de benzoxazina curável deve ser incorporado para formar os domínios distintos. A compatibilidade com a matriz deve ser boa o suficiente para homogeneamente dissolver o enrijecedor nas resinas de benzoxazina e prevenir separações de fase macroscópicas dos componentes.

Em geral, os fragmentos moles são introduzidos no macromonômero de benzoxazina curável através da escolha de poliaminas e polifenóis primários.

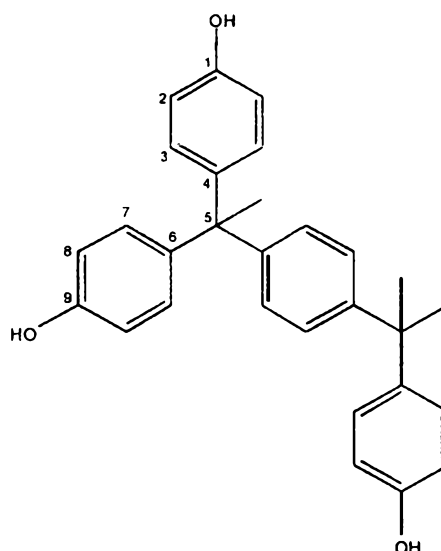
10 O termo "poliamina primária" descreve um composto contendo pelo menos dois grupos amino primários.

O termo "polifenol" descreve um tipo especial de poliol, sendo um composto aromático contendo pelo menos dois grupos hidroxila fenólicos na molécula. Um "grupo hidroxila fenólico" é considerado qualquer grupo
15 hidroxila ligado a um resíduo benzeno ou naftalina. Os pelo menos dois grupos hidroxila podem ser ligados aos mesmos ou a diferentes resíduos benzeno ou naftalina e pelo menos um dos átomos de carbono adjacentes ao átomo de carbono ao qual o grupo hidroxila fenólico é ligado tem que ser ligado a hidrogênio (-CH=).

20 As poliaminas e os polifenóis primários preferidos são diaminas e difenóis.

Em uma diamina ou difenol, o fragmento mole se iguala ao fragmento entre os dois grupos amino e os dois grupos hidroxila fenólicos, respectivamente, e a cadeia de átomo mais curta contendo 40 átomos consecutivos é a cadeia de átomo de carbono mais curta entre os dois grupos
25 amino e os dois grupos hidroxila fenólicos, respectivamente.

Um exemplo para o cálculo em um trifenol (Trisfenol PA) é dado abaixo:



O significado do termo "cadeia de átomo mais curta entre dois grupos hidroxila fenólicos" pode ser facilmente demonstrado para o Trisfenol PA acima. A cadeia de átomo mais curta entre dois grupos hidroxila fenólicos é a cadeia de átomo onde a cadeia de átomo é marcada com números "1" a "9", começando com o átomo de carbono marcado "1" e terminando com o átomo de carbono marcado "9". O átomo de carbono ao qual o terceiro grupo hidroxila é ligado é separado ou do átomo de carbono marcado "1" ou "9" por 14 átomos de carbono. Desta maneira, a cadeia de átomo entre o terceiro grupo hidroxila e qualquer um dos outros grupos hidroxila contém 14 átomos de carbono e está de acordo com a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos hidroxila fenólicos. No entanto, Trisfenol PA não é adequado como o "pelo menos um polifenol, onde a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos hidroxila fenólicos contém pelo menos 40 átomos", uma vez que a cadeia de átomo de carbono mais curta contém apenas 9 átomos de carbono.

Polifenóis que satisfazem a necessidade que a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos hidroxila fenólicos deva conter pelo menos 40 átomos podem ser facilmente sintetizados a partir de compostos de cadeia longa suficientemente longos, de maneira que o átomo mais curto entre os grupos terminais após a modificação do grupo terminal com um composto do grupo hidroxila fenólico satisfaça a necessidade acima. Exemplificado para um difenol como composto-alvo pode ser, por exemplo, iniciado com um po-

liéter diol terminado em α,ω -hidroxila, poliéster diol ou polibutadieno diol, reagindo o dito polímero com um di-isocianato para obter um polímero terminado em α,ω -isocianato e reagindo os ditos grupos isocianato cada um com os difenóis ou um amino fenol acima mencionados. O comprimento da cadeia do poliéter diol, poliéster diol ou polibutadieno diol deve ser escolhido de maneira que após a adição de di-isocianato e difenol ou aminofenol nas respectivas extremidades terminais, a cadeia de átomo mais curta entre os dois grupos hidroxila fenólicos contenha pelo menos 40 átomos.

Diaminas heteroalifáticas que satisfazem a necessidade que a cadeia de átomo mais curta entre os dois grupos amino primários contenha pelo menos 40 átomos são, por exemplo, $\text{NH}_2\text{--}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{--O}]_{33}\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--NH}_2$ (Jeffamin[®] D-2000, Huntsman Corp.) ou $\text{H}_2\text{N--}(\text{CH}_2)_3\text{--Si}(\text{CH}_3)_2\text{--}[\text{O--Si}(\text{CH}_3)_2]_{34\text{--}41}\text{--}(\text{CH}_2)_3\text{--NH}_2$ (óleo de silício reativo, Fluid NH 40D, Wacker Chemie AG).

Diaminas aromáticas satisfazem a necessidade que a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos amino primários deva conter pelo menos 40 átomos são, por exemplo, $\text{NH}_2\text{--}(\text{p-Ph})\text{--CO--}[\text{O--}(\text{CH}_2)_4]_{9\text{--}10}\text{--O--CO--}(\text{p-Ph})\text{--NH}_2$ (p-Ph = para-fenileno; Versalink[®] P 650, Air Products) e $\text{NH}_2\text{--}(\text{p-Ph})\text{--CO--}[\text{O--}(\text{CH}_2)_4]_{13\text{--}14}\text{--O--CO--}(\text{p-Ph})\text{--NH}_2$ (p-Ph=para-fenileno; Versalink[®] P 1000, Air Products).

Um exemplo para uma triamina heteroalifática que satisfaz a necessidade de que a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos amino primários tem que conter pelo menos 40 átomos, é, por exemplo, uma poli(oxipropileno)triamina iniciada com glicerol, onde a soma dos resíduos de oxipropileno de todas as três cadeias é aproximadamente 50 (Jeffamine[®] T-3000, Hunstman).

O polifenol ou a poliamina primária usada para introduzir o fragmento mole no macromonômero de benzoxazina curável tem preferivelmente um peso molecular ponderal médio de pelo menos cerca de 600 a cerca de 20.000 g/mol e mais preferivelmente pelo menos cerca de 800 a cerca de 5.000 g/mol e mais preferivelmente ainda pelo menos cerca de 900 a cerca de 4.000 g/mol. O peso molecular ponderal médio pode ser determinado a-

través de cromatografia de permeação em gel (GPC) usando um padrão de poliestireno.

5 As temperaturas de transição vítrea do fragmento mole ou fragmentos moles do macromonômero de benzoxazina curável são preferivelmente menores do que cerca de 100° C, mais preferivelmente menores do que cerca de 60° C e mais preferivelmente menores do que cerca de 25° C. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada usando um calorímetro de varredura diferencial e a designação do pico de transição pode ser realizada através de medições comparativas.

10 O peso molecular ponderal médio do macromonômero de benzoxazina da presente invenção preferivelmente varia de cerca de 2.000 g/mol a cerca de 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente de cerca de 3.000 a cerca de 500.000 g/mol e mais preferivelmente de cerca de 5.000 a cerca de 400.000 g/mol. O peso molecular ponderal médio pode ser determinado a-
15 través de cromatografia de permeação em gel (GPC) usando um padrão de poliestireno. No caso do peso molecular ser maior do que 1.000.000 g/mol a viscosidade está deteriorando a processabilidade. No caso do peso molecular estar abaixo de 2.000 g/mol a capacidade de uso como enrijecedor é diminuída.

20 Uma grande vantagem dos enrijecedores é prover um sistema "caixa de ferramenta" para personalizar macromonômeros de benzoxazina curáveis para uma grande variedade de propósitos em uma grande variedade de campos técnicos. O emprego de fragmentos moles tendo parâmetros de solubilidade diferentes aumenta compatibilidade com muitas formulações
25 resinosas onde os macromonômeros de benzoxazina curáveis podem ser usados como aditivos reativos tais como enrijecedores.

Se, por exemplo, uma cadeia de óxido de polietileno for usada como um fragmento mole, os macromonômeros de benzoxazina curáveis da presente invenção serão mais hidrofílicos comparado com cadeias de poli-
30 dimetil siloxano como um segmento mole. No entanto, há uma faixa ampla de possibilidades para escolher entre os dois extremos. Um versado na técnica sabe que hidrofobicidade de cadeias poliméricas é aumentada na or-

dem que segue: óxido de polietileno, óxido de polipropileno, politetraidrofurano, polibutadieno para polidimetil siloxano. É ainda conhecido que um homopolímero de óxido de etileno pode ser hidrofobizado através de copolimerização com óxido de propileno para obter uma cadeia polimérica com um parâmetro de solubilidade entre óxido de polietileno e óxido de polipropileno.

Além disso, hidrofobicidade e hidrofilicidade, respectivamente, e com elas compatibilidade com outras formulações resinosas, podem ser também ajustadas não apenas através da incorporação de um tipo de fragmento mole nos macromônômeros de benzoxazina curáveis, mas através da incorporação de dois ou mais fragmentos moles. Uma vez que a variação das frações em peso de fragmentos moles é muito fácil e permite o uso de fragmentos moles cujos monômeros não são copolimerizáveis, é preferível incorporar dois ou mais fragmentos moles diferentes aos macromônômeros de benzoxazina curáveis da presente invenção. Os fragmentos moles diferentes podem ser incorporados aos macromônômeros de benzoxazina curáveis da presente invenção através do uso de duas ou mais poliaminas diferentes contendo fragmento mole tendo grupos amino primário, usando dois ou mais fragmentos moles contendo polifenóis ou usando uma mistura de pelo menos um fragmento mole contendo poliamina tendo grupos amino primários com pelo menos um polifenol contendo outro fragmento mole. Com certeza, a razão do fragmento mole contendo reagentes pode ser também variada para ter um grau máximo de liberdade em variação de fragmentos moles diferentes.

Da mesma maneira que fragmentos moles são definidos, é possível definir fragmentos "duros" dos macromônômeros de benzoxazina curáveis com base no comprimento da cadeia de átomo e peso molecular. Os fragmentos duros (também chamados fragmentos "rígidos") contêm a cadeia de átomo mais curta para conectar dois átomos de nitrogênio de benzoxazina ou dois átomos de oxigênio de benzoxazina, uma cadeia de átomo de menos do que 40 átomos consecutivo. No entanto, a dita cadeia de átomo não deve incluir quaisquer átomos de anel oxazina. Em geral, pode ser declarado que o caráter duro de fragmentos duros é mais distinto quanto mais

curta for a cadeia de átomo. Preferivelmente o fragmento duro contém uma cadeia de átomo mais curta para conter dois átomos de nitrogênio de benzoxazina ou dois átomos de oxigênio de benzoxazina, uma cadeia de átomo de menos do que 25, mais preferivelmente ainda menos do que 20 e mais preferivelmente menos do que 15 átomos consecutivos.

Polifenóis rígidos mais preferidos são difenóis rígidos. Os mais simples de tais difenóis são 1,2-di-hidróxi benzeno, 1,3-di-hidróxi benzeno e 1,4-di-hidróxi benzeno, onde os dois grupos hidroxila fenólicos são ligados ao mesmo resíduo benzeno. Um difenol com dois grupos hidroxila fenólicos ligados a resíduos benzeno diferentes é, por exemplo, bifenil-4,4'-diol (também conhecido como "4,4'-Bifenol"). Outros exemplos adequados para difenóis são, por exemplo, bisfenol A, bisfenol P, bisfenol M, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol AP, bisfenol E, 4,4'-oxidifenol, 4,4'-tiodifenol, bis(4-hidroxifenil)metanona, bifenil-2,2'-diol, 4,4'-(cicloexano-1,1-diil)difenol ou 4,4'-(3,3,5-trimetilciclo-hexano-1,1-di-il)difenol (bisfenol TMC).

Exemplos de diaminas alifáticas rígidas são alquilenos diaminas tais como etano-1,2-diamina, propano-1,3-diamina, propano-1,2-diamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina e hexano-1,6-diamina ou diaminas alifáticas contendo estruturas cíclicas tais como 4,4'-metilenodieciclo-hexanamina (DACHM), 4,4'-metilenobis(2-metilciclo-hexanamina) (Laromin C260) e 3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclo-hexanamina (isoforona diamina (IPDA)).

Exemplos de diaminas heteroalifáticas rígidas são $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, $\text{NH}_2-[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}]\text{CH}_2-\text{O}]_2-5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$ (Jeffamine[®] D-230; Huntsman Corp.), $\text{NH}_2-[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}]_6-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$ (Jeffamine[®] D-400; Huntsman Corp.) e $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{10-15}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ (óleo de silício reativo), Fluido NH 15 D, Wacker Chemie AG).

Um exemplo de uma diamina aralifática rígida é m-xilileno diamina (MXDA).

Exemplos de diaminas aromáticas rígidas são benzeno-1,3-diamina, benzeno-1,4-diamina, 4,4'-metilenodiamina, 4,4'-oxidianilina, 4,4'-tiodianilina, 4,4'-sulfonildianilina, 3,3'-sulfonildianilina, 4,4'-(2,2'-(1,4-

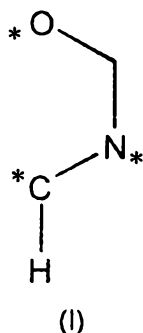
fenileno)bis(propano-2,2-di-il)dianilina (Bisanilina P) e $\text{NH}_2\text{-(p-Ph)-CO-[O-(CH}_2\text{)}_4\text{]}_{3-4}\text{-O-CO-(p-Ph)-NH}_2$ (p-Ph = para-fenileno; Versalink[®] P 250, Air Products).

5 A poliamina ou polifenol usado para introduzir o fragmento duro no macromonômero de benzoxazina curável tem um peso molecular de menos do que cerca de 600 g/mol. Mais preferivelmente o peso molecular é cerca de 46 a cerca de 500 g/mol e mais preferivelmente ainda pelo menos cerca de 60 a cerca de 450 g/mol. O peso molecular pode ser determinado através de espectrometria de massa. Dos exemplos acima mencionados
10 para difenóis rígidos e diaminas primárias rígidas, todos os exemplos exceto um satisfazem a necessidade preferida de ter um peso molecular de menos do que 600 g/mol. A única exceção é o óleo de silício reativo Fluido 15 D tendo um peso molecular maior. Mesmo que seu peso molecular seja maior na faixa de um fragmento mole contendo diaminas e algumas de suas propriedades possam qualificá-lo para ser classificado como fragmento mole
15 contendo diamina ele é aqui classificado como uma diamina "rígida" devido à sua cadeia de átomo de cerca de 27 a 39. Consequentemente, este composto não é empregado como uma fonte única de um fragmento mole na presente invenção.

20 Para a maioria dos propósitos é preferido que o teor de segmentos moles em % em peso com base no peso total do macromonômero de benzoxazina curável seja pelo menos cerca de 50% em peso, mais preferivelmente pelo menos cerca de 70% em peso e mais preferivelmente pelo menos cerca de 80% em peso.

25 Estruturas particularmente preferidas de macromonômeros de benzoxazina curáveis são descritas pela descrição formal que segue.

Em uma modalidade preferida o enrijecedor de macromonômero de benzoxazina curável contém fragmentos covalentemente ligados da fórmula geral (I) que segue



em que

os símbolos asterisco (*) nos átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio mostram sítios de ligação para fragmentos A e B do macromonômero de benzoxazina curável, os fragmentos A e B sendo formalmente ligados ao fragmento de fórmula geral (I) através de ligações covalentes simples, pelo fato de que o procedimento de ligação formal que segue é realizado:

(a) primeiro, pelo menos fragmentos n de fórmula geral (I) são ligados cada um através de seus sítios de ligação de carbono e oxigênio a sítios de ligação de átomo de carbono adjacentes em um ou mais resíduos benzeno ou naftaleno, que constituem o fragmento A ou que são parte de um fragmento A para obter porções benzoxazina contendo sítios de ligação de nitrogênio n , com o que n é um inteiro de dois ou mais; e

(b) segundo, ligação de cada um dos fragmentos n B tendo independentemente sítios de ligação m , através de um dos sítios de ligação de m a um dos sítios de ligação de nitrogênio do fragmento obtido em (a), com o que m é um inteiro de dois ou mais;

(c) terceiro, ligação aos sítios de ligação residuais $n \cdot (m-1)$ do fragmento obtido em (b) de fragmentos $n \cdot (m-1)$ independentemente obtidos de acordo com (a) através dos sítios de ligação de nitrogênio dos fragmentos obtidos de acordo com (a);

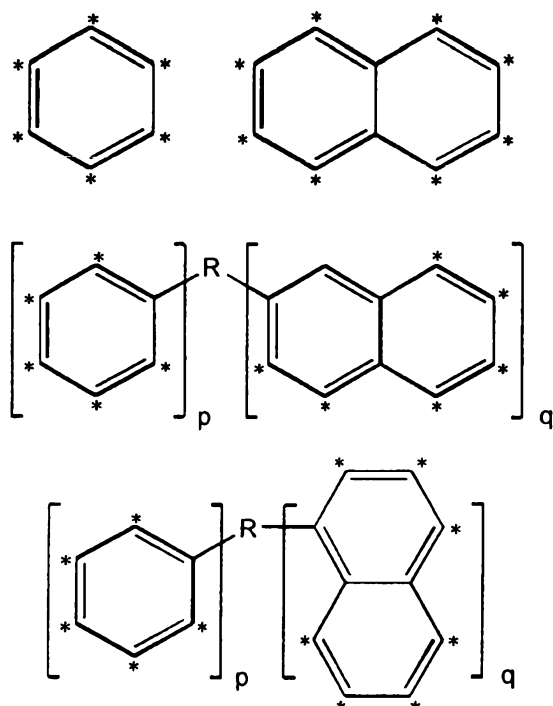
(d) subsequentemente realização de (b) e (c) repetidamente até que o comprimento desejado do macromonômero de benzoxazina resultante seja atingido, com o que a última repetição termina com (b) ou (c); e

(e) ligação a qualquer sítio de ligação restante H, OH ou NH₂.

O um ou mais fragmentos A e B sendo então constituídos, de

- maneira que a cadeia mais curta de átomos entre quaisquer dois sítios de ligação dos ditos um ou mais fragmentos para o sítio de ligação de oxigênio do fragmento com a fórmula geral (I) no caso de fragmento A e para o sítio de ligação de nitrogênio do fragmento com fórmula geral (I) no caso de fragmento (B) consiste em pelo menos 40 átomos.

Fragmentos A particularmente preferidos são selecionados do grupo consistindo em



em que

- quaisquer dois átomos de carbono adjacentes marcados com símbolos asterisco (*) podem servir como sítios de ligação aos sítios de ligação de carbono e oxigênio dos fragmentos de fórmula geral (I) e os átomos de carbono restantes marcados com símbolos asterisco(*) são ligados a um resíduo selecionado do grupo consistindo em H, um hidrocarboneto alifático ou heteroalifático substituído ou não-substituído com 1 a 8 átomos de carbono, um hidrocarboneto aralifático ou heteroaralifático substituído ou não-substituído com 6 a 12 átomos de carbono, um hidrocarboneto aromático ou heteroaromático substituído ou não-substituído com 6 a 12 átomos de carbono, OH, NH₂ ou halogênio;

a soma de p + q sendo um inteiro de dois ou mais;

- R sendo um resíduo selecionado do grupo consistindo em resí-

duos monoméricos, oligoméricos e poliméricos, substituídos ou não-substituídos, de cadeia reta ou ramificada, alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, aromáticos ou heteroaromáticos, resíduos de siloxano ou polissiloxano, com o que qualquer um dos resíduos R acima mencionados contém opcionalmente ainda um ou mais grupos éster, uretano, ureia ou éter;

e no caso $p + q = 2$ os resíduos R podem ser também uma ligação covalente única conectando diretamente os resíduos ligados a eles.

Fragmentos B preferidos são selecionados do grupo consistindo em resíduos monoméricos, oligoméricos e poliméricos, substituídos ou não-substituídos, de cadeia reta ou ramificada, alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, aromáticos ou heteroaromáticos e resíduos siloxano ou polissiloxano, com o que qualquer um dos resíduos R acima mencionados contém opcionalmente ainda um ou mais grupos éster, uretano, ureia ou éter. Fragmentos B mais preferidos podem ser derivados das poliaminas primárias descritas acima, se os grupos amino primário forem substituídos por "sítios de ligação".

Em uma modalidade preferida, fragmentos A são baseados em um ou mais fragmentos benzeno apenas, isto é, eles não contêm um fragmento naftalina ($q = 0$). Mais preferidos são aqueles fragmentos A onde $p = 2$ a 6, mais preferivelmente ainda 2 ou 3 e $q = 0$. Tal estrutura pode ser derivada dos polifenóis descritos acima se os grupos hidroxila fenólicos forem substituídos por "sítios de ligação".

O enrijecedor de macromonômero de benzoxazina curável da presente invenção pode ser preparado em um solvente, os reagentes incluindo pelo menos um polifenol, pelo menos uma poliamina primária e formaldeído ou um reagente de liberação de formaldeído, o método de preparação compreendendo

- (i) combinação dos ditos reagentes,
- (ii) aquecimento da mistura dos ditos reagentes sob refluxo,
- (iii) remoção de água da mistura de reação, e
- (iv) separação do macromonômero de benzoxazina curável do

solvente,
com o que

a. pelo menos um dos polifenóis é tal de maneira que a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos hidroxila fenólicos contenha pelo menos 40 átomos; e/ou

b. pelo menos uma das poliaminas primárias é tal de maneira que a cadeia de átomo mais curta entre dois grupos amino primários contenha pelo menos 40 átomos.

Em particular, um recipiente de reação é mantido em uma temperatura de não mais do que 250° C, preferivelmente não mais do que cerca de 150° C e mais preferivelmente não mais do que cerca de 10° C enquanto os reagentes são adicionados, preferivelmente sob uma atmosfera de gás inerte, tal como gás nitrogênio. O recipiente de reação pode ser esfriado com gelo ou qualquer outro mecanismo de esfriamento. Os reagentes podem ser dissolvidos ou dispersos em solventes, tal como tolueno e/ou acetato de etila, preferivelmente antes da adição ao recipiente. Mais preferivelmente os reagentes são adicionados em quantidade pequena para assegurar que a temperatura seja mantida conforme desejado.

Um solvente preferido é uma mistura de tolueno e acetato de etila. É preferido que a razão de tolueno/acetato de etila seja cerca de 8:1 a cerca de 6:1. No entanto, qualquer combinação dos solventes acima mencionados de cerca de 10:1 a cerca de 4:1 pode ser empregada. Uso de uma combinação de solventes é vantajoso pelo fato de que a coleta de água por destilação azeotrópica é promovida. Em contraste, emprego de tolueno ou acetato de etila sozinho resulta em um processo de destilação lento e tedioso. A combinação de solventes é também vantajosa pelo fato de que ela permite que a separação de água de solvente em uma armadilha de destilação Dean-Stark seja exata e permita que quase todo o solvente seja retornado para o recipiente de reação. No entanto, dependendo da solubilidade do enrijecedor de macromônomo de benzoxazina, pode ser também preferido usar apenas tolueno como um solvente.

Outros solventes tais como xileno, ciclo-hexano e clorofórmio ou

solventes solúveis em água como tetraidrofurano, dioxano, etanol ou propanol podem ser também usados, no entanto, os solventes solúveis em água sendo menos preferidos, uma vez que eles não são adequados se o produto final tiver que ser separado e purificado através de procedimentos de lavagem com soluções aquosas.

Em geral, a mistura de reação é lentamente aquecida para uma temperatura na qual uma reação exotérmica em forma de fervura rápida acontece. O recipiente é mantido sob refluxo por cerca de 1 hora a cerca de 10 horas, preferivelmente 2 a 8 horas e mais preferivelmente 4 a 7 horas.

O subproduto de água é coletado através de qualquer método convencional na técnica, tal como através da armadilha Barrett. Se apropriado, solvente adicional formando uma mistura azeotrópica com água, tal como tolueno ou acetato de etila, pode ser adicionado durante a fervura sob refluxo. Seguindo o procedimento acima, o rendimento do macromônomo de benzoxazina curável varia geralmente de 90 a 100% do rendimento teórico.

Se grupos amino primários terminais ou grupos hidroxila fenólicos terminais tiverem que ser capeados na extremidade, a mistura de reação é esfriada e um composto reativo a grupos amino primários ou grupos hidroxila fenólicos é adicionado, por exemplo, um composto isocianato. No entanto, grupos amino primários terminais podem ser reagidos com monofenóis e grupos hidroxila fenólicos terminais com monoaminas na presença de formaldeído ou um composto de liberação de formaldeído, análogo ao procedimento acima descrito, para dar macromônomo de benzoxazina capeados na extremidade com benzoxazina.

Após ferver sob refluxo a mistura de reação é esfriada e o produto de reação é separado dos solventes. A separação pode ser realizada através de lavagem da mistura de reação, preferivelmente repetidamente, com água e/ou solução aquosa 1N de hidrogenocarbonato de sódio, separação da fase orgânica e opcionalmente lavagem da fase orgânica, preferivelmente repetidamente, com uma solução de 10% em volume de etanol em água, secagem da solução orgânica sob sulfato de sódio, remoção do sulfa-

to de sódio através de filtragem e evaporação do solvente orgânico.

Para obter um enrijecedor de macromonômero de benzoxazina curável tendo um peso molecular alto é necessário que a razão estequiométrica de grupos amino primários na poliamina para grupos hidroxila fenólicos no polifenol esteja preferivelmente na faixa de 0,5 a 2,0, mais preferivelmente 0,6 a 1,4, ainda mais preferivelmente 0,8 a 1,2 e mais preferivelmente cerca de 1 ou cerca de 1,2. Desta maneira, se apenas diaminas e difenóis forem usados para preparar o macromonômero de benzoxazina curável da presente invenção, é preferido usar as diaminas e difenóis por volta da razão equimolar.

Outra possibilidade para obter o macromonômero de benzoxazina curável, tendo um peso molecular tão alto quanto descrito acima, é incorporar uma quantidade de poliamina ou polifenol com mais de dois grupos amino primários e/ou mais de dois grupos hidroxila fenólicos, respectivamente. Isto vai levar a macromonômeros de benzoxazina ramificados e algumas vezes até mesmo reticulados tendo peso molecular alto. No entanto, se macromonômeros de benzoxazina curáveis tendo boa solubilidade em uma ampla faixa de solventes e exibindo boa processabilidade forem desejados, a soma das quantidades de poliaminas com mais de dois grupos amino primários e polifenóis com mais de dois grupos hidroxila fenólicos deve ser mantida baixa. Preferivelmente, a quantidade de tais compostos não deve exceder 20% em peso, mais preferivelmente 10% em peso, com base no peso total de poliaminas com grupos amino primários e polifenóis.

Para formar um anel benzoxazina, um grupo amino primário, um grupo hidroxila fenólico e duas moléculas de formaldeído são necessários. No entanto, é preferido usar o formaldeído em excesso, o excesso sendo preferivelmente 10% em mol, se um grau máximo de estruturas de fechamento de anel no macromonômero de benzoxazina curável da presente invenção for desejado.

Embora todo o formaldeído possa ser provido como formalina, este é um método indesejável porque a formalina é cara e introduz uma quantidade desnecessária de água no sistema que deve ser removida mais

tarde. No entanto, emprego de formalina em adição a paraformaldeído na preparação do monômero de benzoxazina é vantajoso. Paraformaldeído é preferido uma vez que ele é significativamente mais barato do que a formalina. Emprego de formalina em combinação com o paraformaldeído provê água e metanol suficientes para dissolver o paraformaldeído. Alternativamente, apenas água pode ser usada. Formalina é também vantajosa uma vez que ela mitiga a reação de exoterma que acontece em cerca de 80° C a 85° C. Uma reação de exoterma violenta acontece porque uma vez que água é gerada, mais paraformaldeído pode dissolver-se, então acelerando rapidamente a taxa de reação. Então é vantajoso empregar uma razão de paraformaldeído/formalina de pelo menos 1:1, com base no peso seco do formaldeído, e preferivelmente de cerca de 8:1 e mais. No entanto, levando em consideração o inconveniente acima mencionado de reação lenta, formaldeído pode ser empregado em forma livre de água tal como paraformaldeído, trioxano ou polioximetileno apenas, paraformaldeído sendo mais preferido.

Outros enrijecedores baseados em não-benzoxazina termoplásticos adequados

Outra categoria de enrijecedores adequados nas composições curáveis da presente invenção pode ser preparada reagindo um ou mais polímeros contendo hidroxila, amino e/ou tiol, em particular tais polímeros introduzindo partículas termoplásticas no pré-polímero, com um ou mais diisocianatos 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. Esses enrijecedores são altamente preferidos em sistemas de cura baseados em benzoxazinas N-ariladas.

Para obter os enrijecedores, o polímero contendo hidroxila, amino e/ou tiol é reagido com um ou mais diisocianatos tendo dois grupos isocianato com reatividade diferente por tempo e quantidade suficientes para assegurar capeamento do isocianato do polímero ou oligômero contendo hidroxila, amino e/ou tiol. Então, o polímero ou oligômero pode ser misturado com um ou mais diisocianatos 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 cobertura de nitrogênio, para formar um intermediário de pré-polímero terminado em isocianato, com o qual o capeador de extremidade é reagido resultando na formação do enrijeecedor a ser usado nas composições da presente invenção.

Apesar da via descrita acima, vias alternativas dependendo da natureza dos reagentes de partida podem ser usadas para preparar o enrijeecedor.

A reação pode ser também realizada na presença de um catalisador de condensação. Exemplos de tais catalisadores incluem os sais estanhosos de ácidos carboxílicos, tal como octoato estanhoso, oleato estanhoso, acetato estanhoso e laureato estanhoso; dialquilestanho dicarboxilatos, tais como dibutilestanho dilaureato e dibutilestanho diacetato; 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.

Enrijeecedores baseados em não-benzoxazina termoplásticos preferidos podem ser compreendidos pela fórmula que segue (PP-I)



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, heteroalifáticos, aromáticos e heteroaromáticos; D é um resíduo divalente de um di-isocianato compreendendo dois grupos di-isocianato tendo reatividade diferente, dos quais os 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.

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

A parte P polimérica ou oligomérica do polímero P-(XH)_z é preferivelmente de tal natureza de maneira a introduzir propriedades termoplásticas no pré-polímero. Desta maneira, a natureza química é variável em uma
5 faixa ampla compreendendo poliéteres, poliésteres, poliamidas, poliácridatos, polimetacrilatos, polibutadienos, polissiloxanos, dos quais os poliéteres são mais preferidos.

P pode ser linear ou ramificado. P em si pode já incluir grupos uretano, ureia ou tiouretano se originando da reação de poliol, poliaminas ou
10 polióis de peso molecular baixo. Por exemplo, um triol tal como glicerol ou trimetilolpropano pode ser reagido com um poli-isocianato tal como um di-isocianato para preparar um monômero de peso molecular baixo terminado em isocianato ao qual, por exemplo, polieterpolióis tais como polieterdióis podem ser ligados. Se tal reação de extensão de cadeia for realizada com
15 di-isocianatos, é mais preferido usar di-isocianatos onde os dois grupos isocianato exibem reatividade diferente.

O polímero (P-(XH)_z, definições como acima) contendo hidroxila, amino e/ou tiol usado para fazer o pré-polímero deve ter preferivelmente um peso molecular médio numérico ("Mn") de 500 a 4.000 g/mol, mais preferi-
20 velmente 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.

O enrijecedor baseado em não-benzoxazina termoplástico, preferivelmente o enrijecedor baseado em não-benzoxazina de fórmula (PP-I),
25 então deve 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.

O resíduo P mais preferido é um resíduo de óxido de polialquile-
no. O óxido de polialquileno inclui uma série de grupos hidrocarboneto sepa-
30 rados por átomos de oxigênio e terminados com hidroxila, amino ou tiol.

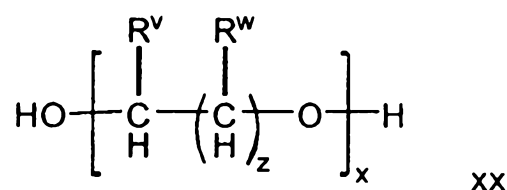
Os grupos hidrocarboneto devem ser preferivelmente grupos alquileno – de cadeia reta ou ramificada – e devem ter preferivelmente de 2

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.

Os grupos alquilenos podem então ser derivados de óxido de etileno, óxidos de propileno, óxidos de butileno ou tetraidrofurano. O óxido de polialquilenos 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.

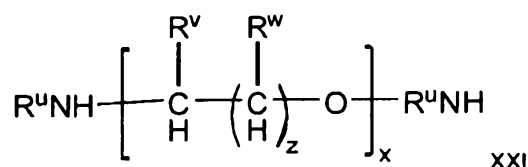
Para o propósito da presente invenção, não apenas um polímero $P-(XH)_z$, mas também misturas de polímeros $P-(XH)_z$ podem ser usados para a preparação do enrijecedor baseado em não-benzoxazina termoplástico, preferivelmente para a preparação do enrijecedor não-benzoxazina termoplástico de fórmula (PP-I). Dentro dessas misturas a natureza química de P bem como os pesos moleculares pode variar dentro das faixas descritas.

Um polímero contendo hidróxi preferido a ser usado como $P-(XH)_z$ pode ser descrito através da estrutura XX:



em que 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, preferivelmente 700 a 2000 g/mol e mais preferivelmente 800 a 1600 g/mol.

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



em que R^v , R^w , z e x são conforme definidos na estrutura XXIII e R^u é H ou alquila. Esses compostos levam a pré-polímeros contendo poliureia.

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.

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 de 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.

O inteiro z em $P-(XH)_z$ varia 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 D-(NCO)₂ diferente

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 tem dois grupos isocianato tendo reatividade diferente. A reatividade diferente é influenciada especialmente pelas necessidades especiais, impedimentos estéricos e/ou densidade de elétron na vizinhança de um grupo isocianato em dadas condições de reação.

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 900 MHz pode claramente distinguir entre átomos de carbono de isocianato de reatividade diferente. Um espectro de ^{13}C -RMN obtido do candidato de di-isocianato e comparado com o produto de reação entre $P-(XH)_z$ e candidato a di-isocianato matriz vai facilmente revelar uma preferência do grupo isocianato mais reativo do di-isocianato com relação aos grupos XH de $P-(XH)_z$, pelo fato de 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 menor. Uma vez que intensidade de sinal de RMN é quantificável, a razão de ambos os produtos de reação – um entre $P-(XH)_z$ e o grupo isocianato mais reativo e um 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 ainda, 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 atribuíveis à reação com o grupo isocianato mais reativo.

Outra abordagem para determinar 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-reagido.

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

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 possui grupos NCO tendo uma reatividade diferente.

Exemplos de di-isocianatos assimétricos aromáticos adequados são di-isocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), naftaleno 1,8-di-isocianato (1,8-NDI) e di-isocianato de 2,4'-metilenodifenila (2,4'-MDI). Exemplos de di-isocianatos assimétricos cicloalifáticos adequados são 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclo-hexano (isoforonato di-isocianato, IPDI), isocianato de 2-isocianatopropilciclo-hexila, 1-metil-2,4-di-isocianatociclo-hexano ou produtos de hidrogenação dos di-isocianatos aromáticos acima mencionados, especialmente 2,4'-MDI ou 4-metilciclo-hexano-1,3-di-isocianato (H-TDI) hidrogenado. 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 di-isocianato de lisina. Di-isocianatos assimétricos preferidos são di-isocianato de 2,4-tolueno (2,4-

TDI) e di-isocianato de 2,4'-metilenodifenila (2,4'-MDI).

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 do que 95% em peso, mais preferivelmente de mais do que 97,5% em peso.

- 5 Adicionalmente, o teor de 2,2'-MDI é abaixo de 0,5% em peso, mais preferivelmente abaixo de 0,25% em peso.

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

Agentes de capeamento de extremidade E-YH

O um ou mais capeamentos de extremidade usados para reagir com o grupo terminado em isocianato do pré-polímero terminado em isocianato têm a fórmula geral E-YH, onde E é um resíduo de capeamento de extremidade, selecionado do grupo consistindo em resíduos alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroalifáticos, aromáticos e heteroaromáticos 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.

E pode ser substituído mais, por exemplo, por grupos funcionais reativos tais como grupos OH, aminos primário e secundário, tióis, oxazolina, benzoxazina ou silano. 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 éter de hidroxifenila tal como éter de o-hidroxifenila e tioéter de p-hidroxifenila ou 4,4'-di-hidróxi benzofenona, 4,4'-di-hidroxidifenila, 2,2'-di-hidroxidifenila ou 4,4'-ciclo-hexilideno difenol, resorcinol ou hidroquinona.

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 = NH₂) ou cardanol (E = m-C₁₅H_{31-2n}-fenila, com n = 0, 1, 2, 3 e YH = OH).

Melhores resultados em vista de módulo flexural combinado com valores G1c altos são, no entanto, observados quando E é um grupo fenol e

mais preferido E-YH é bisfenol A.

O agente de capeamento de extremidade e o pré-polímero 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 dibutilestanho), pode ser usado para aumentar os tempos de reação em preparação do enrijecedor baseado em não-benzoxazina termoplástico, preferivelmente o enrijecedor baseado em não-benzoxazina termoplástico de fórmula (PP-I). Com certeza, combinações de tais compostos podem ser usadas aqui.

Como preferivelmente essencialmente todos do um ou mais diisocianatos 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 então será deixada a critério daqueles versados comuns na técnica.

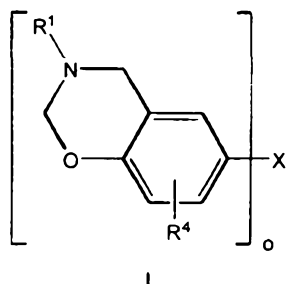
Componente de Benzoxazina – Resina de Matriz

Os componentes da resina de matriz para incorporar os enrijecedores acima descritos são preferivelmente selecionados dentre as benzoxazinas, o mais importante deles sendo descrito a seguir.

O componente benzoxazina pode ser qualquer monômero, oligômero ou polímero compreendendo pelo menos uma porção benzoxazina. Preferivelmente monômeros contendo até quatro porções benzoxazina são empregados como o componente benzoxazina na forma de compostos simples ou misturas de duas ou mais benzoxazinas diferentes.

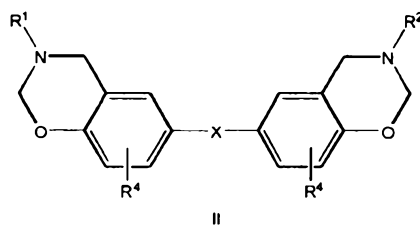
A seguir um espectro amplo de benzoxazinas adequadas diferentes contendo uma a quatro porções benzoxazina é apresentado.

Uma benzoxazina possível pode ser compreendida pela estrutura I que segue:



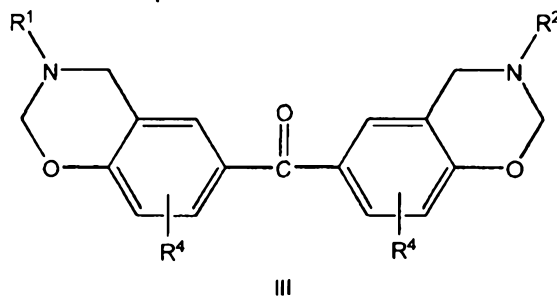
em que o é 1-4, X é selecionado de uma ligação direta (quando o é 2), alquila (quando o é 1), alquilenos (quando o é 2-4), carbonila (quando o é 2), oxigênio (quando o é 2), tiol (quando o é 1), enxofre (quando o é 2), sulfóxido (quando o é 2) e sulfona (quando o é 2), R¹ é selecionado de hidrogênio,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

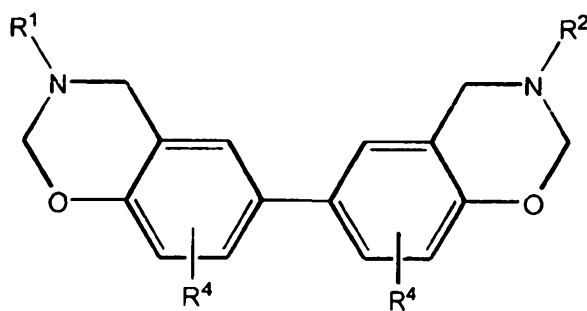
Mais especificamente, dentro da estrutura I a benzoxazina pode ser compreendida pela estrutura II que segue:



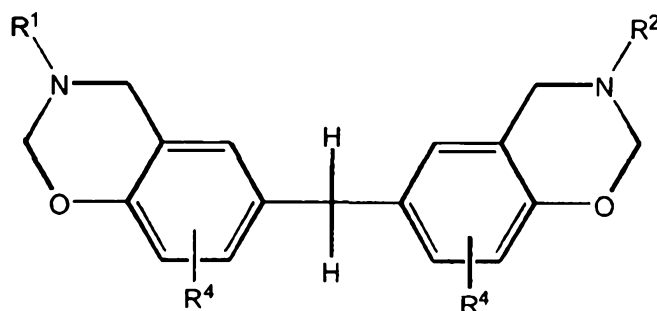
em que X é selecionado de uma ligação direta, CH₂, O, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O e O=S=O, R¹ e R² são iguais ou diferentes e são selecionados de hidrogênio, alquila, tais como metila, etila, propilas e butilas, alquenila, tal como alila, e arila e R⁴ são iguais ou diferentes e definidos como acima.

Benzoxazinas representativas dentro da estrutura II incluem:

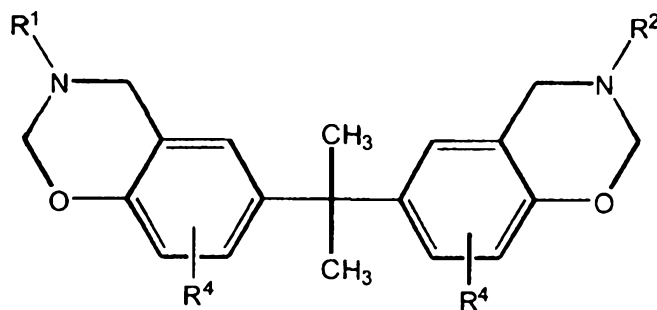




IV



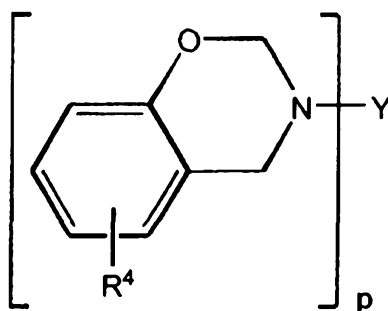
V



VI

em que R^1 , R^2 e R^4 são conforme acima definidos.

Alternativamente, a benzoxazina pode ser compreendida pela estrutura VII que segue:

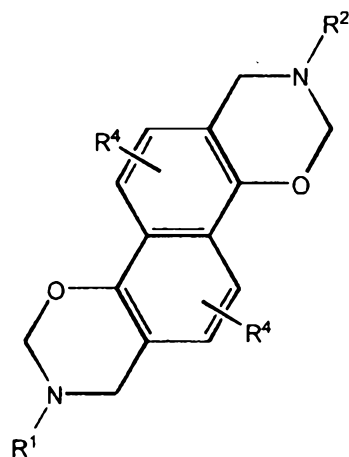


VII

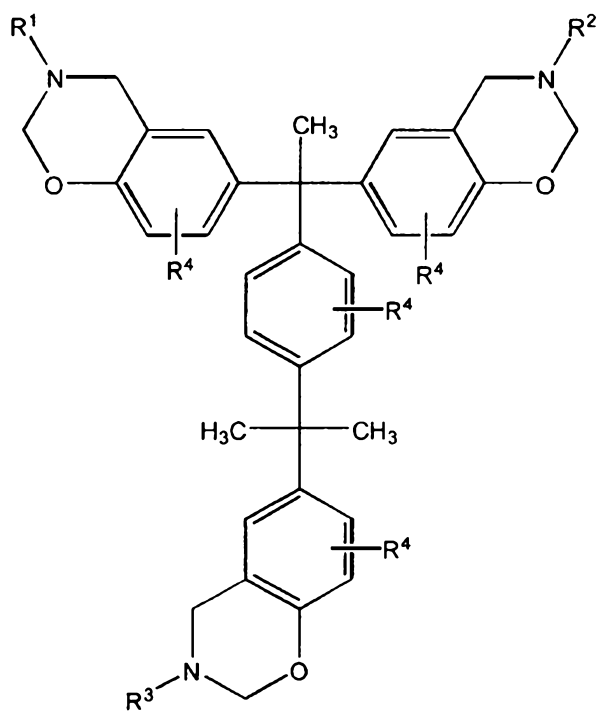
em que p é 2, Y é selecionado de bifenila (quando p é 2), difenil metano (quando p é 2), difenil isopropano (quando p é 2), sulfeto de difenila (quando

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 ou R⁴ é um resíduo divalente criando um resíduo naftoxazina fora da estrutura da benzoxazina.

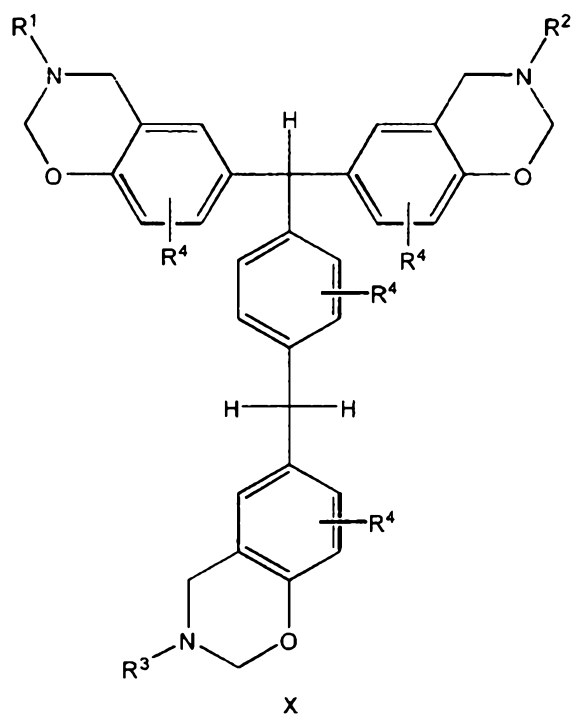
5 Embora não compreendidas pela estrutura I ou VII, benzoxazi-
nas adicionais estão dentro das estruturas que seguem:



VIII

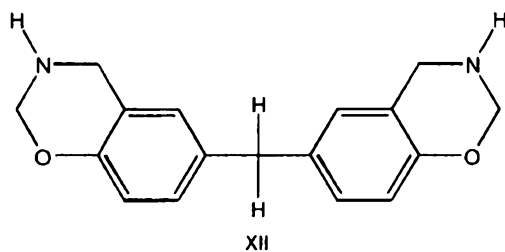
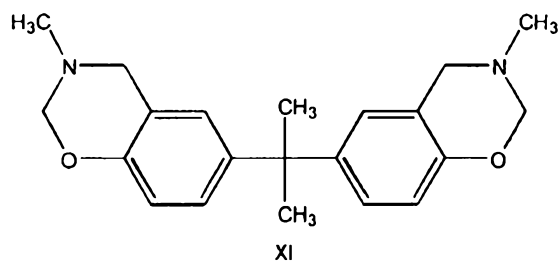


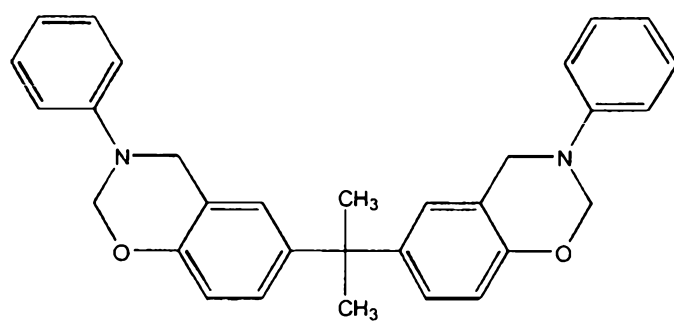
IX



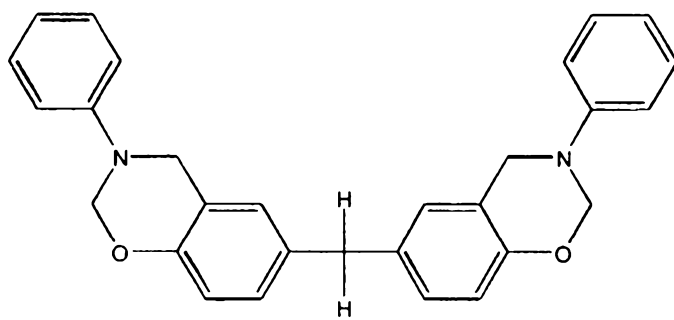
em que R^1 , R^2 e R_4 são conforme acima definidos e R^3 é definido como R^1 , R^2 ou R^4 .

Exemplos específicos das benzoxazinas genericamente descritas acima incluem:

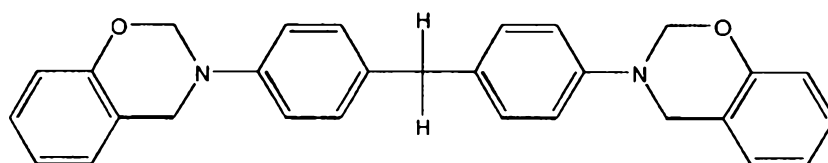




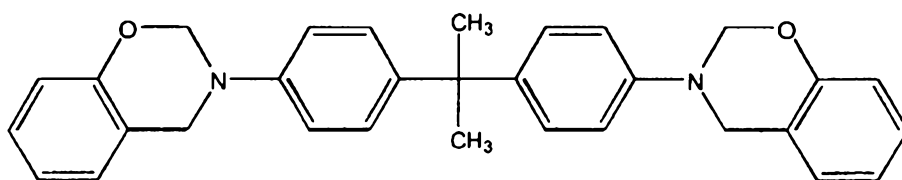
XIII



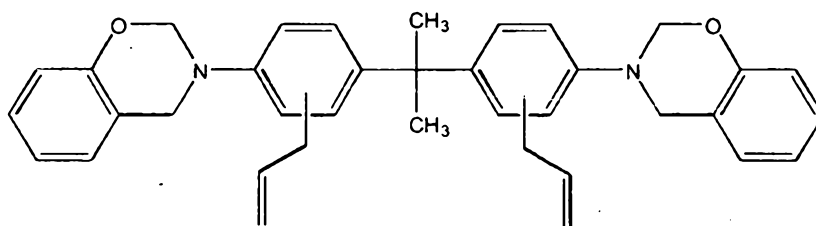
XIV



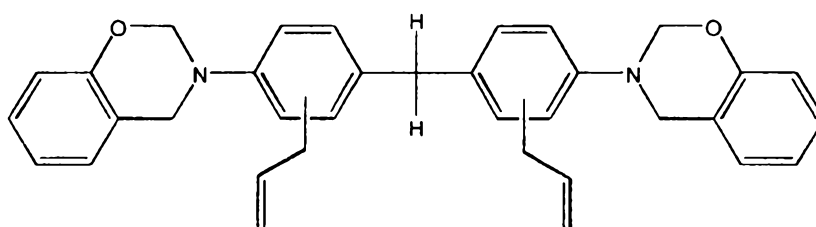
XV



XVI



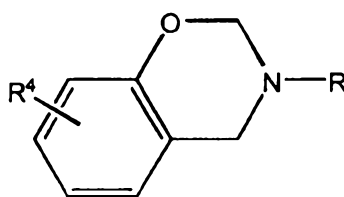
XVII



XVIII

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.

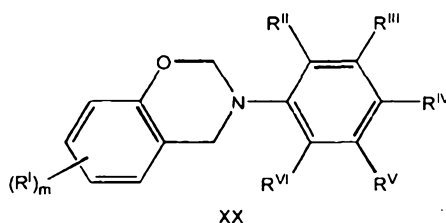
- 5 Exemplos de benzoxazinas monofuncionais podem ser compreendidos pela estrutura XIX que segue:



XIX

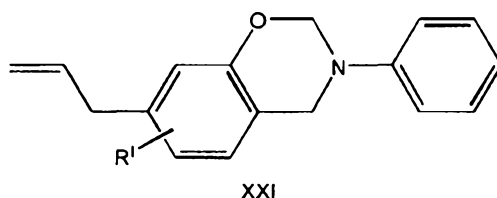
- em que R é alquila, tais com metila, etila, propilas e butila, ou arila com ou sem substituição em um, alguns ou todos os sítios substituíveis disponíveis e R⁴ é selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila e alquenila ou R⁴ é um resíduo divalente criando um resíduo maptoxazina fora da estrutura benzo-
- 10 xazina.

Por exemplo, benzoxazinas monofuncionais podem ser compreendidas pela estrutura geral XX:

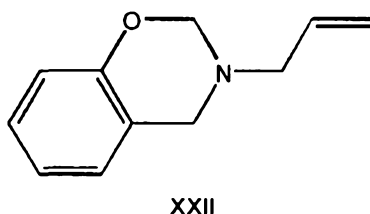


em que neste caso R^I é selecionado de alquila, alquenila, cada uma sendo
 opcionalmente substituída ou interrompida por um ou mais O, N, S, C=O,
 COO e NHC=O, e arila; m é 0 a 4; e R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V e R^{VI} são indepen-
 5 sendo opcionalmente substituída ou interrompida por um ou mais O, N, S,
 C=O, COOH e NHC=O e arila.

Exemplos específicos de tal benzoxazina monofuncional são:



em que R^I é conforme acima definido; ou



Benzoxazinas estão atualmente comercialmente disponíveis de
 10 várias fontes, incluindo Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Re-
 sins, Inc.; e Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japão.

Se desejado, no entanto, ao invés de usar fontes comercialmen-
 te disponíveis, a benzoxazina pode ser tipicamente preparada reagindo um
 composto fenólico, tal como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S ou tiodifenol,
 15 com um aldeído e uma alquil ou 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 al-
 guns 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).

Qualquer uma das benzoxazinas acima mencionadas pode conter estruturas de benzoxazina de anel parcialmente aberto. No entanto, para
5 o propósito da presente invenção, essas estruturas são ainda consideradas ser porções benzoxazina, em particular porções benzoxazina de anel aberto.

O componente benzoxazina é preferivelmente o único ingrediente curável nas composições curáveis da presente invenção. No entanto, outros ingredientes ou resinas curáveis podem ser incluídos, se desejado.

10 Composições Curáveis

As composições curáveis da presente invenção podem ser preparadas através de qualquer um dos enrijecedores descritos acima e um componente benzoxazina como componente de resina de matriz.

Enquanto os enrijecedores de macromonômero de benzoxazina
15 descritos acima podem ser usados ou em resinas de benzoxazina N-ariladas ou benzoxazinas N-alifáticas ou misturas de ambas, os outros enrijecedores à base de polímeros incluindo um resíduo di-isocianato obtido a partir de um di-isocianato com dois grupos isocianatos de reatividade diferente são mais adequados em composições de resina de benzoxazina baseadas em benzo-
20 xazinas N-ariladas. No entanto, seu uso não é limitado a sistemas contendo benzoxazina N-arilada.

Em geral, o teor do enrijecedor com base no peso total da composição curável da presente invenção está na faixa de cerca de 1 a 50% em peso, mais preferivelmente 3 a 40% em peso, mais preferivelmente 5 a 30%
25 em peso. No entanto, melhores resultados são frequentemente obtidos na faixa de 10 a 25% em peso de teor de enrijecedor com base no peso total da composição curável da presente invenção.

O componente principal do resto da composição curável é a resina de matriz, que pode ser o único componente adicional.

30 Para propósitos de avaliação, isto é, determinação do tamanho do domínio distinto dos enrijecedores na composição curada, quaisquer outras substâncias particuladas tais como cargas, em cargas de nanopartícula

particulada ou pigmentos e similar devem ser adicionadas.

No entanto, ingredientes curáveis adicionais outros que não os descritos acima podem ser adicionados. Exemplos de resinas epóxi, resinas fenol, resinas de maleimida, oxazolinas, isocianatos e similar. Outros aditivos
5 que as composições da invenção podem incluir plastificantes, extensores, microesferas, partículas de nanossílica, cargas e agentes de reforço, por exemplo, alcatrão de hulha, betume, fibras têxteis, fibras de vidro, fibras de asbestos, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos de metal, mica, quartzo em pó, óxido de alumínio hidratado, bentonita, wollastonita, caulim, sílica,
10 aerogel ou pós de metal, por exemplo, pó de alumínio ou pó de ferro, e também pigmentos e corantes, tal como negro-de-fumo, cores de óxido de dióxido de titânio, agentes de retardo de fogo, agentes tixotrópicos, agentes de controle de fluxo, tais como silicones, ceras e estearatos, que podem, em parte, ser também usados como agentes de liberação do molde, promotores
15 de adesão, antioxidantes e estabilizadores de luz, o tamanho e distribuição de partícula de muitos podem ser controlados para variar as propriedades físicas e desempenho das composições da invenção.

Cura das formulações curáveis da presente invenção para os produtos curados da presente invenção pode ser autoiniciada sob condições
20 de temperatura elevada e também através de inclusão de iniciadores catiônicos, tais como ácidos Lewis, e outros iniciadores catiônicos, tais como haletos de metal; derivados organometálicos; compostos de metaloporfirina tal como cloreto de ftalocianina de alumínio; metil tosilato, metil triflato e ácido trifílico; e oxialetos. Da mesma maneira, materiais básicos, tais como imidazóis, podem ser usados para iniciar polimerização. Uma temperatura de cura
25 típica sem catalisador será na faixa de 150 a 250° C, mais preferivelmente na faixa de 160 a 220° C. Em formulações contendo catalisador as temperaturas de cura podem ser diminuídas dependendo do catalisador escolhido.

EXEMPLOS

30 Exemplo 1: Síntese dos aditivos de enrijecimento de PU

1.1 - Síntese do pré-polímero No. 1 (PU I) usando PTHF 1400

101,7 g de politetraidrofurano ($M_n = 1400$ g/mol) e 1,0 g de tri-

metilolpropano 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.

1.2 - Síntese do pré-polímero No. 2 (PU II) usando PTHF 1400/2000 (1:1)

101,7 g de politetraidrofurano (Mn = 1400 g/mol), 144,0 g de politetraidrofurano (Mn = 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 de diisocianato de 2,4-tolueno 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, 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.

1.3 - Síntese do pré-polímero No. 3 (PU III) usando PTHF 1000/2000 (2:3)

29,0 g de politetraidrofurano (Mn = 1000 g/mol), 87,2 g de politetraidrofurano (Mn = 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 diisocianato de 2,4-tolueno são adicionados enquanto agitando. A mistura é então agitada por 40 minutos a 75° C. Em uma segunda etapa, para terminar a reação do excesso de grupos isocianato, 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.

1.4 - Síntese de TBox No. 1 (TBox I)

Versalink P-1000 (100%), resultando em cerca de 84% a 86% de

teor de fragmentos moles em um frasco de fundo redondo de três gargalos de 2 L equipado com agitador, condensador, termômetro elétrico, funil de gotejamento e entrada de gás nitrogênio uma mistura agrupada de 20,81 g (0,693 mol; 0,693 eq) de paraformaldeído e 8,03 g (0,099 mol; 0,099 eq.) de solução de formaldeído (37% em água) em 100 ml de tolueno foi esfriada com gelo. Sob uma atmosfera de gás nitrogênio 232,56 g (0,180 mol; 0,360 eq.) de solução de Versalink P-1000 em 200 ml de tolueno foram adicionados em gotas dentro de 20 minutos a 3,4-7,3° C, resultando em uma solução turva. Uma solução de 41,09 g (0,180 mol; 0,360 eq.) de bisfenol A em 100 ml de acetato de etila foi adicionada dentro de 5 minutos a 7,0 – 8,4° C. A mistura de reação turva foi subsequentemente aquecida e mantida sob condições de refluxo por 6 horas enquanto agitando. Após o aquecimento inicial ter sido terminado, 3 x 100 ml de tolueno foram adicionados à mistura.

Enquanto a reação estava progredindo, a água que acumulou foi removida através de destilação usando um separador de água. O volume de água obtido foi 7,1 ml após 1 hora, 13 ml após 3 horas e 13 ml após 6 horas, correspondendo a 75% do volume teoricamente formado de 17,2 ml de água. A solução clara resultante da reação acima foi lavada três vezes com uma solução de NaHCO_3 (1N) e três vezes com etanol 10% em água. Todas as separações de fase aconteceram muito lentamente. A fase orgânica foi então seca em sulfato de sódio e concentrada usando um evaporador giratório. Os solventes restantes foram removidos em uma cabine de secagem a vácuo.

282 g de produto foram obtidos, correspondendo a 100% do rendimento teórico (282,3 g).

1.5 - Síntese de TBox No. 2 (TBox II)

Versalink P-1000 e Jeffamin D2000 (87,5:12,5), resultando em cerca de 81% a 85% de teor de fragmentos moles

Em um frasco de fundo redondo de três gargalos de 2 L equipado com agitador, condensador, termômetro elétrico, funil de gotejamento e entrada de gás nitrogênio uma mistura agrupada de 17,95 g (0,5679 mol; 0,5679 eq.) de paraformaldeído e 6,58 g (0,0811 mol; 0,0811 eq.) de solução

de paraformaldeído (37% em água) em 120 ml de tolueno foi esfriada com gelo. Sob atmosfera de gás nitrogênio 175,00 g (0,1354 mol; 0,2708 eq.) de solução Versalink P-1000 em 270 ml de tolueno foi adicionada em gotas dentro de 20 minutos a 3,4-6,6° C, resultando em uma solução turva, leitosa.

- 5 Uma solução de 25,00 g (0,0121 mol; 0,0242 eq.) de Jeffamin D2000 em 70 ml de tolueno foi adicionada em gotas dentro de 7 minutos a 5,3-6,0° C. Uma solução de 33,67 g (0,1475 mol; 0,2950 eq.) de bisfenol A em 100 ml de acetato de etila foi adicionada dentro de 5 minutos a 5,5-8,2° C. A mistura de reação turva, leitosa, foi então aquecida e mantida sob condições de refluxo.
- 10 Após 1 hora, a mistura foi ficando viscosa e 200 ml de tolueno foram adicionados. Enquanto a reação estava progredindo, a água que acumulou foi removida usando um separador de água. O volume de água obtido foi 8,5 ml após 1 hora, 10 ml após 2 horas, 10,2 ml após 3 horas e 10,2 ml após 6 horas, correspondendo a 72% do volume teoricamente formado de 14,1 ml de
- 15 água. A reação foi terminada após 6 horas. Enquanto esfriando, o produto foi destilado novamente com tolueno.

- A solução resultante da reação acima foi lavada três vezes com uma solução de NaHCO₃ (1N) e três vezes com etanol a 10% em água. A fase orgânica foi então seca em sulfato de sódio e concentrada usando um
- 20 evaporador giratório. Os solventes restantes foram removidos em uma cabine de secagem a vácuo a 50° C.

220 g de produto (amarelo, viscoso) foram obtidos, correspondendo a 91% do rendimento teórico (240,7 g).

1.6 - Síntese de TBox No. 3 (TBox III)

- 25 Versalink P-1000 e Jeffamin D2000 (50:50), resultando em cerca de 83% a 87% de teor de fragmento mole em um frasco de fundo redondo de três gargalos de 2 L equipado com agitador, condensador, termômetro eletrônico, funil de gotejamento e entrada para gás nitrogênio uma mistura de agrupamento de 16,87 g (0,5336 mol; 0,5336 eq.), paraformaldeído (95%)
- 30 e 6,18 g (0,0762 mol; 0,0762 eq.) de solução de paraformaldeído (37% em água) em 100 ml de tolueno foi esfriada com gelo. Sob atmosfera de gás nitrogênio, uma solução de 110,00 g (0,0535 mol; 0,1070 eq.) de Jeffamin

D2000 em 130 ml de tolueno foi adicionada em gotas dentro de 15 minutos a 4,7-9,8° C, resultando em uma solução turva, leitosa. Uma solução de 110,00 g (0,0851 mol; 0,1702 eq.) de Versalink P-1000 em 250 ml de tolueno foi adicionada em gotas dentro de 15 minutos a 3,2-5,4° C. Uma solução de 31,64 g (0,2386 mol; 0,2772 eq.) de bisfenol A em 120 ml de acetato de etileno foi adicionada dentro de 5 minutos a 4,5-6,0° C. A mistura de reação turva, leitosa, foi então aquecida e mantida sob condições de refluxo, enquanto a mistura foi lentamente ficando clara. Enquanto a reação estava progredindo, a água acumulada foi removida usando um separador de água. O volume de água obtido foi 5,5 ml após 2 horas, e 6,5 ml após 6 horas, correspondendo a 49% do volume teoricamente formado de 13,2 ml de água. A reação foi terminada após 6 horas.

A solução clara resultante da reação acima foi lavada três vezes com uma solução morna de NaHCO₃/NaCl (contendo 4 partes de NaHCO₃ a 1N em água e 1 parte de solução de NaCl saturado em água), e três vezes com solução de etanol/NaCl (contendo 4 partes de etanol aquoso (etanol a 10%) e 1 parte de solução de NaCl saturada em água). A separação de fase aconteceu lentamente. A fase orgânica foi então seca em sulfato de sódio e concentrada usando um evaporador giratório. Os solventes restantes foram removidos em uma cabine de secagem a vácuo a 50° C.

242,4 g de produto (amarelo, viscoso) foram obtidos, correspondendo a 93,8% do rendimento teórico (258,3 g).

1.7 - Síntese de TBox No. 4 (TBox IV)

Jeffamin D2000 (100%), resultando de cerca de 85% a 89% de teor de fragmento mole

Em um frasco de fundo redondo de três gargalos de 2 L equipado com agitador, condensador, termômetro elétrico, funil de gotejamento e entrada para gás nitrogênio, uma mistura de agrupamento de 22,95 g (0,726 mol) de paraformaldeído (95%) e 100 ml de tolueno foi esfriada em gelo. Sob atmosfera de gás nitrogênio uma solução de 339,24 g (0,165 mol; 1 eq.) de Jeffamin D2000 em 300 ml de tolueno foi adicionada em gotas e lentamente em 10° C máx. Uma solução de 37,66 g (0,165 mol) de bisfenol A em 120 ml

de acetato de etileno foi adicionada da mesma maneira. A mistura de reação turva, leitosa, foi então aquecida e mantida sob condições de refluxo, enquanto a mistura lentamente ficava clara. Enquanto a reação estava progredindo, a água acumulada foi removida usando um separador de água. A reação foi terminada após 6 horas.

A solução clara resultante da reação acima foi lavada três vezes com uma solução morna de $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ (contendo 4 partes de NaHCO_3 1N em água e 1 parte de solução de NaCl saturada em água) e três vezes com solução de etanol/NaCl (contendo 4 partes de etanol aquoso (etanol a 10%) e 1 parte de solução de NaCl saturado em água). A separação de fase aconteceu lentamente. A fase orgânica foi então seca em sulfato de sódio e concentrada usando um evaporador giratório. Os solventes restantes foram removidos em uma cabine de secagem a vácuo a 50° C.

381,44 g de produto (amarelo, viscoso) foram obtidos, correspondendo a 95,15% do rendimento teórico (384,84 g).

1.8 - Síntese de TBox No. 5 (TBox V)

Jeffamin D2000 e um pré-polímero PU funcionalizado com bisfenol A (70:30), resultando em cerca de 92% a 96% de teor de fragmento mole.

A síntese foi realizada em duas etapas.

Etapa 1: Síntese de pré-polímero PU funcionalizado com bisfenol A

Na primeira etapa, um pré-polímero foi sintetizado a partir de polibutadieno (Krasol LBH 2000) e TDI (di-isocianato de tolueno). Os grupos finais foram funcionalizados com bisfenol A para o uso subsequente do pré-polímero PU funcionalizado com bisfenol A como um fragmento mole de TBox No. 5.

210 mg (0,1 mol) de polibutadieno diol (Krasol LBH 2000; M = 2100 g/mol) foram dissecados por 30 minutos a 90° C usando uma bomba de óleo a vácuo. Sob uma atmosfera de gás nitrogênio, 34,8 g (0,2 mol) de di-isocianato de tolueno (TDI) foram adicionados a 73° C. A mistura foi agitada por 30 minutos a 75° C sob uma atmosfera de gás nitrogênio. Para terminar a reação dos grupos isocianato em excesso, 45,8 g (0,2 mol) de bisfe-

nol A e cerca de 30 mg de dilaurato de dibutilestanho (DBTL) foram adicionados a 75°, e a mistura foi agitada por 1,5 hora a 90° C. Então, 50 g de acetato de etila foram adicionados e a mistura foi novamente agitada por 1,5 hora a 90° C. O progresso da reação foi monitorado através da determinação do teor de NCO. O produto final não contém quaisquer grupos OH livres.

A fim de preparar a Etapa 2, o número hidroxila do produto foi determinado (número OH = 39) para obter o peso molecular (2776 g/mol). O produto foi diluído com tolueno para dar uma solução a 55% (p/p).

Etapa 2: Síntese de TBox No. 5

Em um frasco de fundo redondo de três gargalos de 2 L equipado com agitador, condensador, termômetro eletrônico, funil de gotejamento e entrada para gás nitrogênio, 16,58 g (0,5245 mol; 0,5245 eq.) de paraformaldeído (96%) em 100 ml de tolueno foram esfriados com gelo. Sob atmosfera de gás nitrogênio, uma solução de 245,00 g (0,1192 mol; 0,2384 eq.) de Jeffamin D2000 em 150 ml de tolueno foi adicionada em gotas dentro de 7 minutos a 2,8-7,1° C, resultando em uma solução turva. Uma solução de 190,90 g (0,0378 mol; 0,0756 eq.) de pré-polímero PU funcionalizado com bisfenol A (55% em p/p em tolueno) em 50 ml de tolueno foi adicionada em gotas dentro de 10 minutos a 3,6-6,3° C. Uma solução de 18,58 g (0,0814 mol; 0,1628 eq.) de bisfenol A em 100 ml de acetato de etila foi adicionada dentro de 3 minutos a 5,8-7,9° C. A mistura de reação turva, leitosa, foi então aquecida e mantida sob condições de refluxo, enquanto a mistura lentamente ficava clara. Enquanto a reação estava progredindo, a água acumulada foi removida usando um separador de água. A reação foi terminada após 6 horas.

A solução clara resultante da reação acima foi lavada três vezes com uma solução morna de NaHCO₃/NaCl (contendo 4 partes de NaHCO₃ a 1N em água e 1 parte de solução de NaCl saturada em água), e três vezes com uma solução de etanol/NaCl (contendo 4 partes de etanol aquoso (etanol 10%) e 1 parte de solução saturada de NaCl em água). A separação de fase aconteceu lentamente. A fase orgânica foi então seca em sulfato de sódio e concentrada usando um evaporador giratório. Solventes restantes

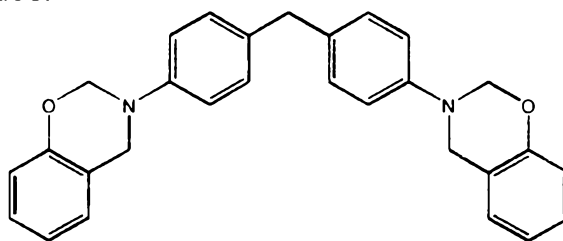
foram removidos em uma cabine de secagem a vácuo a 50° C.

358,6 g de produto (amarelo, viscoso) foram obtidos, correspondendo a 95,8% do rendimento teórico (374,3 g).

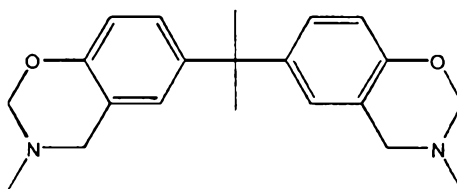
Exemplo 2: Produção de uma mistura de resina de benzoxazina e um enrije-

5 cedor

Como exemplos de resinas de benzoxazina, os compostos que seguem foram usados:

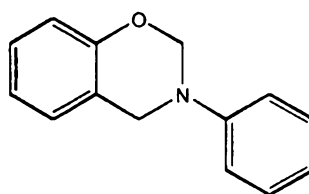


MDA-fenil benzoxazina (MDA-PB)



Benzoxazina alifática (A-B)

e uma mistura de 60% em peso de MDA-PB e 40% em peso de N-fenil benzoxazina (Mistura B- 6/4).



N-fenil benzoxazina

10 Preparação da amostra, cura e caracterização

Em um frasco redondo de três gargalos de 500 ml, 160 g de uma resina de benzoxazina e 40 g de um enrijecedor foram agitados sob condições de vácuo (< 100 Pa(1 mbar)) a 105-110° C por cerca de 15 minutos, até que o enrijecedor fosse homogeneamente dissolvido na resina de benzoxazina. O produto resultante foi armazenado em um recipiente fechado em temperatura ambiente. As composições diferentes são mostradas na Tabela

15

1.

Tabela 1: Composição das misturas de uma resina de benzoxazina e um enrijecedor, em % (p/p)

Composição (%) (p/p))	MDA- PB	A-B	Mistura B 6/4	PU I	PU II	PU III	TBox I	TBox II	TBox III	TBox IV	TBox V
amostra 1	100										
amostra 2	80			20							
amostra 3	80				20						
amostra 4	80					20					
amostra 5	80						20				
amostra 6	80							20			
amostra 7	80								20		
amostra 8		100									
amostra 9		80					20				
amostra 10		80								20	
amostra 11		80									20
amostra 12			100								
amostra 13			80		20						

Os produtos foram curados em moldes fechados em um forno de secagem com circulação de ar a 180° C por 3 horas. Então, a amostra foi retirada do forno de secagem, liberada dos moldes e esfriada para temperatura ambiente.

- 5 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°
10 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, extensão = 50,8
15 mm, velocidade = 1,27 mm/min. Valores K1c e G1c foram determinados de acordo com ASTM D5045-96 usando os chamados espécimes de teste "single etch notch bending (SENB)" dimensionado 56 mm x 3,2 mm.

Microscopia de elétron de transmissão (TEM)

As Amostras foram cortadas com um ultramicrotom (da Reichert-Jung, Vienna, Áustria, Ultracut E) em seções ultrafinas de uma espessura de
20 50 a 100 nm, que foram postas em grelhas de cobre (obteníveis da Agar Scientific, Stansted, GB, 400 mesh quadrado) e contrastadas com tetróxido de rutênio ou tetróxido de ósmio. A cada 30 segundos durante um período de 10 minutos, uma seção ultrafina foi removida do processo de contraste e
25 cada seção ultrafina foi posta em um microscópio eletrônico de transmissão (da Philips, Eindhoven, NL, CM12) e fotografias digitais foram tiradas com um sistema de câmera (da Soft Imaging Systems GmbH, Biocam 0124/Analysis Pro 3,0). Cada pixel da fotografia TEM foi digitalizado com o sistema de câmera, isto é, o valor de brilho é convertido em um número. O
30 tempo de exposição é escolhido de maneira que cada pixel seja transmitido sem perda de informação (faixa total de sombras de cinza e brilho máximo). As fotografias TEM das seções ultrafinas baseadas em benzoxazina mos-

tram segundos domínios (aparecendo escuro) em uma matriz de brilho.

De todas as fotografias TEM de todas as seções ultrafinas a fotografia TEM escolhida para análise quantitativa foi a que mostrou a diferença máxima em brilho entre os segundos domínios e a matriz de brilho.

5 Os segundos domínios foram analisados quantitativamente com o programa de software "Analysis 5.0 Build 1080" da Soft Imaging System GmbH, Münster, Alemanha. Os parâmetros da análise com o dito programa de software são escolhidos de uma maneira que os segundos domínios estejam visíveis nas fotografias TEM.

10 As propriedades do material das amostras curadas são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades do material das amostras curadas

Amostra →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Propriedade ↓	(ref.)							(ref.)					
DMTA-Tg (E') [°C]	200	193	199	192	193	193	197	187	191	185	192	156	141
Resistência flexural [MPa]	170	130	135	70	115	126	110	106	115	96	119	151	131
Módulo Flexu- ral [MPa]	4650	4000	3500	3400	3300	3150	2750	4400	3150	2900	2800	4950	3500
K1c [MPa m ^{0.5}]	0,78	1,22	1,27	1,18	09,8	1,20	0,91	0,76	1,12	0,68	1,20	1,05	1,92
G1c [J/m ²]	115	230	404	359	252	396	264	114	350	138	453	197	924
Tipo de morfo- logia TEM	1	2	2	2	2	2	3	1	2	2	2	1	2

Morfologia TEM tipo 1: Quaisquer domínios distintos

Morfologia TEM tipo 2: Matriz compreendendo domínios distintos; pelo menos 50% dos domínios distintos relacionados com a quantidade total de domínios distintos têm um comprimento máximo em qualquer direção de espaço na faixa de 10 nm a 500 nm

Morfologia TEM tipo 3: Matriz compreendendo domínios distintos; pelo menos 50% dos domínios distintos relacionados com a quantidade total de domínios distintos têm um comprimento máximo em qualquer direção de espaço que é maior do que 500 nm.

REIVINDICAÇÕES

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

(a) pelo menos uma benzoxazina e

5 (b) pelo menos um aditivo de enrijecimento que pode ser ligado a pelo menos uma benzoxazina no processo de cura,

em que o aditivo de enrijecimento é distribuído na composição curada em forma de domínios distintos, e que pelo menos 50% dos domínios distintos relacionados com a quantidade total de domínios distintos têm um comprimento máximo em qualquer direção de espaço na faixa de 10 nm a 500 nm conforme determinado através de microscopia de elétron de transmissão (TEM), em que o dito aditivo de enrijecimento é um macromonômero de benzoxazina curável ou um aditivo de enrijecimento de PU.

2. Composição curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um aditivo de enrijecimento pode ser covalentemente ligado a pelo menos uma benzoxazina no processo de cura.

3. Composição curável de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um aditivo de enrijecimento é solúvel na pelo menos uma benzoxazina antes da cura.

4. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que pelo menos 60% dos domínios distintos relacionados à quantidade total de domínios distintos têm um comprimento máximo em qualquer direção de espaço na faixa de 10 nm a 500 nm conforme determinado através de TEM.

5. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que pelo menos 60% dos domínios distintos relacionados com a quantidade total de domínios distintos têm um comprimento máximo em qualquer direção de espaço na faixa de 20 nm a 300 nm conforme determinado através de TEM.

6. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o teor do enrijecedor com

base no peso total da composição antes da cura é 1 a 50% em peso.

7. Composição curável de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o teor do enrijecedor baseado no peso total da composição antes da cura é 5 a 30% em peso.

5 8. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que contém ainda uma resina curável outra que não (a) e (b).

9. Composição curável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que contém ainda um ou mais
10 ingredientes que seguem: extensores, microesferas, partículas de nanossílica, cargas e agentes de reforço, pós de metal, pigmentos, corantes, agentes de retardo de fogo, agentes tixotrópicos, agentes de controle de fluxo, promotores de adesão, antioxidantes e estabilizadores de luz.

10. Produto curado, caracterizado pelo fato de que é obtido
15 através de cura com calor da composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.