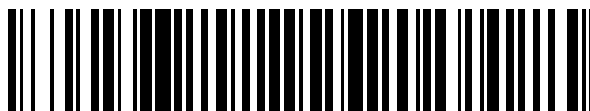


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 162**

51 Int. Cl.:

C08L 51/00 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C09D 137/00 (2006.01)

C09D 139/00 (2006.01)

D06M 13/355 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2009** **E 09741990 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014** **EP 2285844**

54 Título: **Composición polimerizable**

30 Prioridad:

09.05.2008 DE 102008023076

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

04.04.2014

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

TADEN, ANDREAS;
KREILING, STEFAN;
SCHÖNFELD, RAINER y
UNGER, LOTHAR

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 453 162 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición polimerizable

5 La presente invención se refiere a una composición polimerizable, que contiene por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable y partículas núcleo-vaina, dicho núcleo de la partícula núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero de por lo menos de un monómero etilénicamente insaturado (A) y la vaina de la partícula núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero reticulado de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), dicho monómero etilénicamente insaturado (B) incluye por lo menos un grupo aromático. Otros objetos de la
10 presente invención son adhesivos, materiales de estanqueidad o recubrimientos, que incluyen la composición polimerizable de la invención así como los productos de polimerización de dicha composición. La presente invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de la composición polimerizable de la invención.

15 Los sistemas de resina basados en epóxidos se están empleando con éxito desde hace mucho tiempo como adhesivos, materiales de estanqueidad o para el recubrimiento de superficies en la industria aeronáutica, del automóvil o eléctrica como sistemas resínicos con una serie de componentes distintos para la fabricación de materiales mixtos.

20 Los sistemas resínicos basados en la benzoxazina disponen por lo general de una temperatura de transición vítrea elevada y se caracterizan por sus buenas propiedades eléctricas y su comportamiento posición de protección contra incendio.

25 Las mezclas de resinas epoxi y las resinas de benzoxazina se han descrito por ejemplo en las patentes US-4607091, 5021484 y 5200452. Las mezclas de los sistemas resínicos mencionados se caracterizan por una facilidad ventajosa de transformación, porque la resina epoxi reduce de modo determinante la viscosidad de la composición. Los sistemas resínicos citados entre otros por su facilidad de transformación pueden utilizarse en caso de una porción potencialmente alta de cargas de relleno en la industria electrónica. De todos modos, el inconveniente estriba en que la adición de resinas epoxi conlleva en algunos casos la elevación acusada de la temperatura de reticulación de los sistemas resínicos basados en la benzoxazina.

30 Después de la reticulación, los sistemas resínicos basados en la benzoxazina se caracterizan por una gran resistencia mecánica. Se considera un inconveniente que los materiales citados sean por lo general muy frágiles y, por lo tanto, tengan que modificarse para mejorar su resistencia al impacto con vistas a la mayoría de aplicaciones.

35 Son también conocidos los sistemas resínicos basados en la benzoxazina modificados que tienen mejor resistencia al impacto. Por ejemplo, en la patente US-7157509 se describen composiciones basadas en la benzoxazina reticulables térmicamente, que como aportador de tenacidad (toughener) incluyen copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, dicho copolímero lleva grupos terminales amino secundario.

40 Además, en la solicitud de patente internacional WO 2007/064801 se describe una composición reticulable que contiene sistemas resínicos basados en la benzoxazina y, como aportador de tenacidad (toughener), determinados aductos. Dichos aductos se obtienen en dos pasos. En un primer paso se realiza la reacción de un compuesto provisto de grupos hidroxilo con un compuesto provisto de grupos isocianato y un compuesto fenólico, el producto de la reacción se hace reaccionar en un segundo paso con compuestos que contienen grupos epoxi, obteniéndose el
45 aducto mencionado.

Prescindiendo del estado de la técnica, sigue habiendo demanda de aportadores de tenacidad nuevos y ventajosos para los sistemas resínicos basados en la benzoxazina. El objetivo de la presente invención es, pues, el desarrollo de composiciones polimerizables basadas en la benzoxazina que estén modificadas para alcanzar una mejor
50 resistencia al impacto y que contienen un aportador de tenacidad, dicho aportador de tenacidad presenta facilidad de formulación y buena compatibilidad con la matriz de benzoxazina.

De modo sorprendente ahora se ha encontrado que una composición basada en la benzoxazina, que incluye determinadas partículas núcleo-vaina como aportador de tenacidad puede modificarse de manera eficaz para
55 mejorar la resistencia al impacto, dichas partículas núcleo-vaina presentan facilidad de formulación y buena compatibilidad con la matriz de benzoxazina.

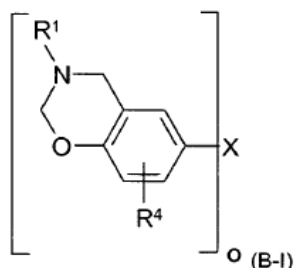
Es, pues, objeto de la presente invención una composición polimerizable, que contiene por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable y partículas núcleo-vaina, el núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) y la vaina de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero reticulado de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), dicho monómero etilénicamente insaturado (B) incluye por lo menos un grupo aromático.

60 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de fabricación de la composición polimerizable de la invención.
65

La composición polimerizable de la presente invención es idónea en gran manera para la fabricación de adhesivos, materiales de estanqueidad o recubrimientos, también para la fabricación de materiales mixtos, que comprenden una capa o un haz de fibras, por ejemplo fibras de carbono.

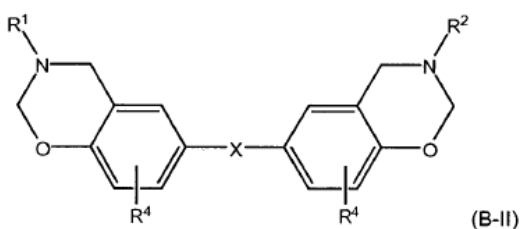
- 5 Por ello, los adhesivos, materiales de estanqueidad o recubrimientos, que contienen la composición polimerizable de la invención, son también objeto de la presente invención así como el producto de polimerización de la composición de la invención y su obtención, dicho producto de polimerización contiene una capa o un haz de fibras, por ejemplo fibras de carbono.
- 10 El compuesto de benzoxazina polimerizable de la presente invención es un monómero, oligómero o polímero, que contiene por lo menos un grupo benzoxazina. Los monómeros preferidos pueden contener con preferencia hasta cuatro grupos benzoxazina, pudiendo emplearse como compuesto de benzoxazina no solo los monómeros individuales, sino también las mezclas de dos o más monómeros.
- 15 A continuación se indican algunos compuestos de benzoxazina polimerizables de la invención, que contienen hasta cuatro grupos benzoxazina.

Los compuestos idóneos de benzoxazina se describen con preferencia con la fórmula (B-I):

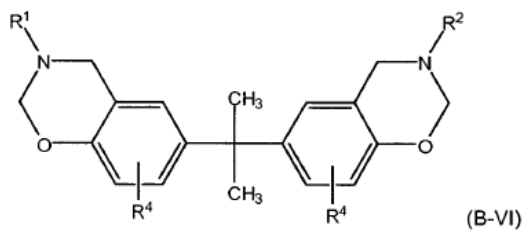
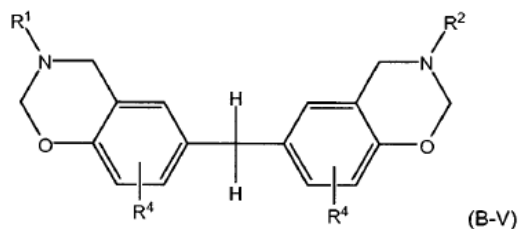
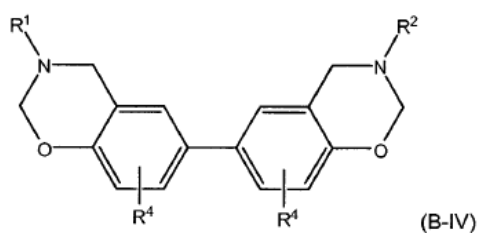
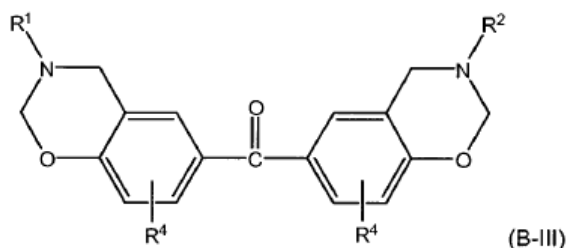


- 20 en la que "o" es un número entero entre 1 y 4, X se elige entre el grupo formado por alquilo (cuando o = 1), alquileo (cuando o = 2 - 4), oxígeno (cuando o = 2), tiol (cuando o = 1), azufre (cuando o = 2), sulfóxido (cuando o = 2), sulfona (cuando o = 2) y un enlace covalente directo (cuando o = 2), R¹ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo, alquenido y arilo y R⁴ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenido, o R⁴ es un resto divalente, que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.
- 25

Las estructuras especialmente preferidas de la fórmula (B-I) se representan mediante la fórmula (B-II):



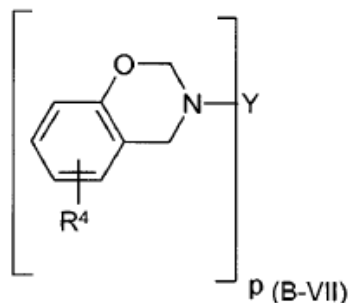
- 30 en la que X se elige entre el grupo formado por CH₂, C(CH₃)₂, O, C=O, S, S=O, O=S=O y un enlace covalente directo, R¹ y R² son iguales o diferentes y en cada caso se eligen entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo, en especial metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo o i-butilo, alquenido, en especial alilo, y arilo y los sustituyentes R⁴ son iguales o distintos y en cada caso se eligen entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenido, o R⁴ es en cada caso un resto divalente, que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.
- 35
- 40 Los compuestos de benzoxazina de la invención, de la fórmula (B-II) son por ejemplo benzoxazinas de las fórmulas de (B-III) a (B-VI):



en las que R¹, R² y R⁴ tienen los significados definidos antes.

5

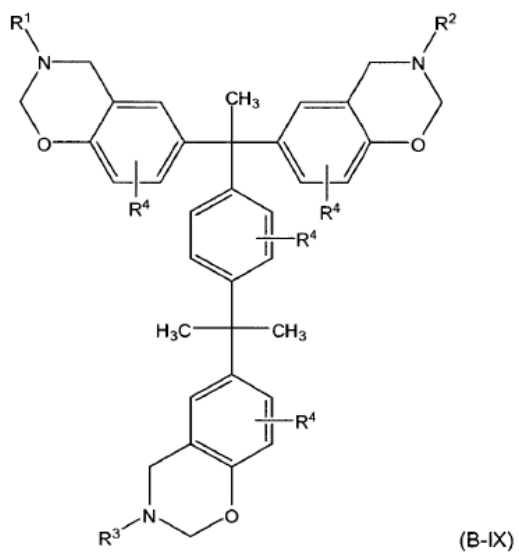
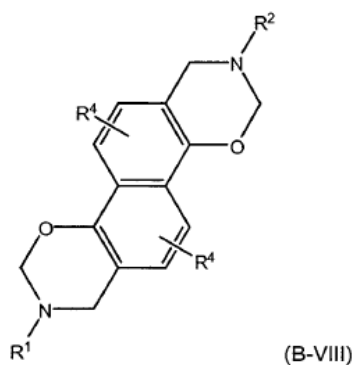
Los compuestos de benzoxazina de la invención son también los compuestos de la fórmula general (B-VII):



10 en la que p es 2 e Y se elige entre el grupo formado por bifenilo (cuando p = 2), difenilmetano (cuando p = 2), difenilisopropano (cuando p = 2), sulfuro de difenilo (cuando p = 2), sulfóxido de difenilo (cuando p = 2), difenilsulfona (cuando p = 2), difenilcetona (cuando p = 2) y R⁴ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R⁴ es un resto divalente, que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.

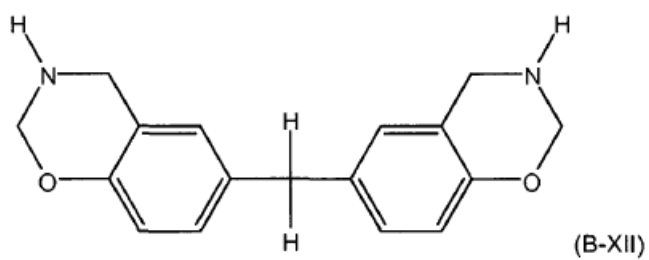
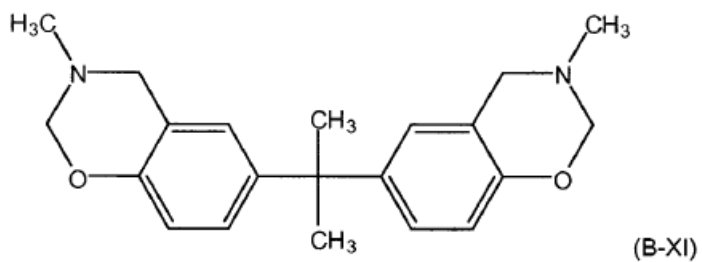
15

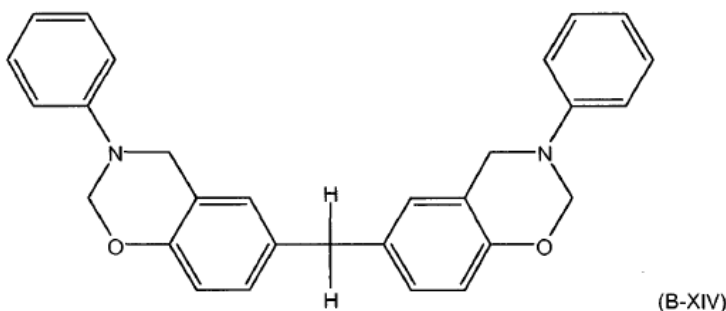
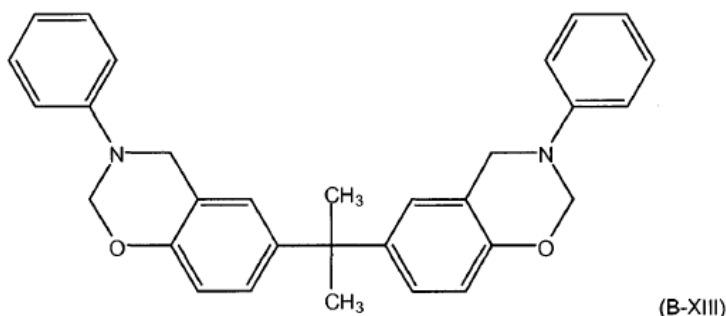
Los compuestos de benzoxazina de la invención son también los compuestos de las fórmulas generales de (B-VIII) a (B-X),



5 en las que R¹, R² y R⁴ tienen los significados definidos antes y R³ tiene el mismo significado que R¹ o R².

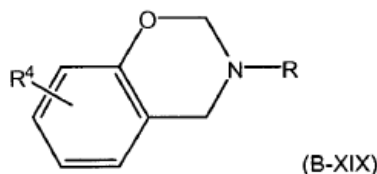
Son compuestos de benzoxazina idóneos en el sentido de la presente invención por ejemplo los compuestos siguientes:





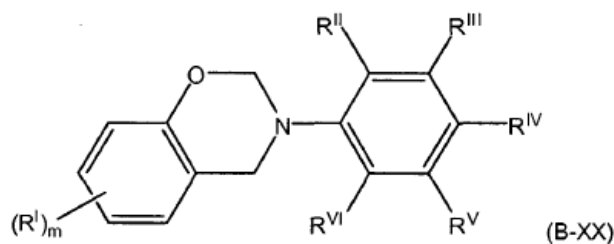
Son compuestos de benzoxazina idóneos en el sentido de la presente invención no solo los compuestos de benzoxazina monofuncionales sino también los multifuncionales. Se entiende por compuestos de benzoxazina monofuncionales aquellos compuestos que solamente contienen un grupo benzoxazina, mientras que los compuestos de benzoxazina multifuncionales contienen más de un grupo benzoxazina y pueden contener con preferencia hasta cuatro grupos benzoxazina.

A título ilustrativo pueden describir los compuestos de benzoxazina monofuncionales mediante la fórmula general (XIX):



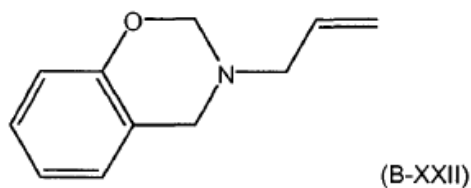
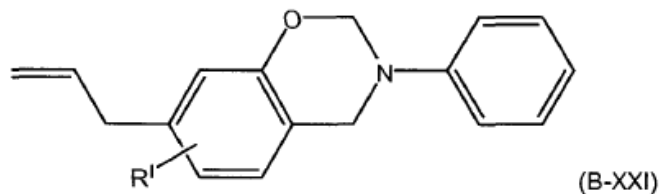
en la que R se elige entre el grupo formado por alquilo, en especial metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, alquenilo, en especial alilo, y arilo, cada uno de dichos grupos está eventualmente sustituido y R⁴ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R⁴ es un resto divalente, que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.

Los compuestos de benzoxazina monofuncionales preferidos se describen por ejemplo mediante la fórmula general (B-XX):



en la que R^I se elige entre el grupo formado por alquilo y alquenilo, cada uno de los restos mencionados está eventualmente sustituido o interrumpido por uno o varios O, N, S, C=O, COO o NHC=O o uno o varios grupos arilo, m es un número entero entre 0 y 4 y R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V y R^{VI} con independencia entre sí se eligen entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo y alquenilo, cada uno de los grupos alquilo o alquenilo está eventualmente sustituido o interrumpido por uno o varios O, N, S, C=O, COO, o NHC=O o uno o varios grupos arilo.

Los compuestos de benzoxazina monofuncionales idóneos en el sentido de la presente invención son por ejemplo los siguientes compuestos (B-XXI) y (B-XXII):



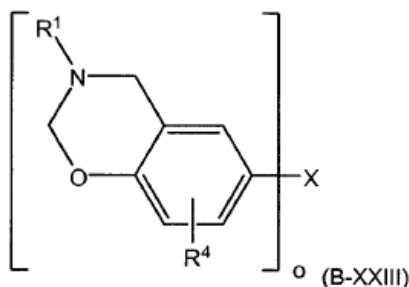
en los que R¹ tiene el significado definido anteriormente.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la invención se elige el compuesto de benzoxazina entre los compuestos N-alquil- o N-alquenil-benzoxazina o sus mezclas. En el sentido de la presente invención se entiende por compuestos N-alquil- o N-alquenil-benzoxazina aquellos compuestos que contienen por lo menos un grupo benzoxazina, con preferencia dos grupos benzoxazina y en los que el átomo de N del anillo oxazina de por lo menos uno, con preferencia de todos los grupos benzoxazina lleva un resto alquilo o alquenilo.

Son especialmente preferidos los compuestos N-alquil- o N-alquenil-benzoxazina, porque las partículas núcleo-vaina de la invención tienen una facilidad especial para la formulación y buena compatibilidad con los compuestos de benzoxazina mencionados.

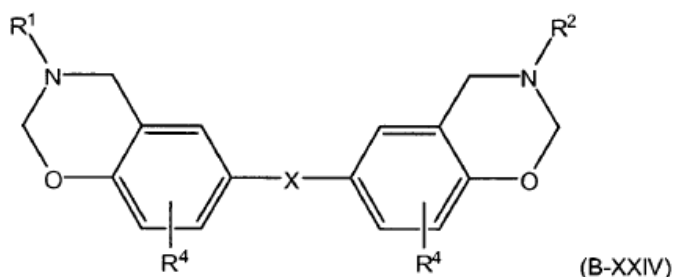
Las partículas núcleo-vaina de la invención están repartidas de modo esencialmente homogéneo en los productos de polimerización, en especial en los compuestos N-alquil- o N-alquenil-benzoxazina y presentan muy poca tendencia a la coagulación. De este modo se consigue una modificación de la resistencia al impacto especialmente eficaz de dichas benzoxazinas.

Los compuestos N-alquil- o N-alquenil-benzoxazina especialmente preferidos se describen con preferencia mediante la fórmula (B-XXIII):

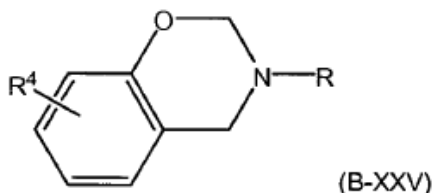


en la que "o" es un número entero entre 1 y 4, X se elige entre el grupo formado por alquilo (cuando o = 1), alquileo (cuando o = 2 - 4), tiol (cuando o = 1), tioéter (cuando o = 2), sulfóxido (cuando o = 2), sulfona (cuando o = 2) y un enlace covalente directo (cuando o = 2), R¹ se elige entre el grupo formado por alquilo y alquenilo y R⁴ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R⁴ es un resto divalente, que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.

Las estructuras especialmente preferidas de la fórmula (B-XXIII) se representan con las fórmulas (B-XXIV) y (B-XXV):



en la que X se elige entre el grupo formado por CH₂, C(CH₃)₂, O, C=O, S, S=O, O=S=O y un enlace covalente directo, R¹ y R² son iguales o diferentes y en cada caso se eligen entre el grupo formado por alquilo, en especial metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo o i-butilo, alquenilo, en especial alilo, y los sustituyentes R⁴ son iguales o distintos y en cada caso se eligen entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R⁴ es en cada caso un resto divalente, que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina;



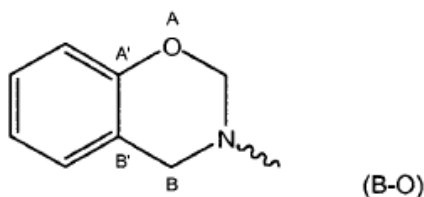
en la que R se elige entre el grupo formado por alquilo, en especial metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, alquenilo, en especial alilo, y arilo, cada uno de dichos grupos está eventualmente sustituido y R⁴ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alquenilo, o R⁴ es un resto divalente, que convierte la estructura de benzoxazina en la correspondiente estructura de naftoxazina.

Los compuestos de benzoxazina en el sentido de la presente invención son productos comerciales y los suministran entre otras las empresas Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc. y Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japón.

Prescindiendo de ello, los compuestos de benzoxazina de la presente invención pueden obtenerse también por reacción de un compuesto fenólico, por ejemplo el bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o el tiofenol con un aldehído, por ejemplo el formaldehído, en presencia de una alquil- o arilamina primaria.

Los procedimientos adecuados de obtención se han publicado por ejemplo en la patente US-5543516, en especial en los ejemplos de 1 a 19 de las columnas de 10 a 14, en los que el tiempo de la reacción en cuestión puede durar de algunos minutos a algunas horas en función de la concentración, la reactividad y la temperatura. Otras posibilidades de obtención de los compuestos de benzoxazina de la presente invención se han descrito en Burke y col., J. Org. Chem. 30(10), 3423, 1965 y en las patentes US-4607091, 5021484 y 5200452.

Cada uno de los compuestos de benzoxazina de la invención mostrados previamente puede tener estructuras cíclicas parcialmente abiertas, la estructura cíclica abierta se obtiene con preferencia por la rotura formula del enlace covalente entre A y A' o entre B y B' (véase la fórmula B-O).



En el sentido de la presente invención, las estructuras de anillo abierto se consideran también como compuestos de benzoxazina de la invención, en especial como compuestos de benzoxazina de anillo abierto.

La composición polimerizable de la presente invención puede contener solo un compuesto de benzoxazina o una mezcla de varios compuestos de benzoxazina. Por ejemplo las mezclas de compuestos de benzoxazina mono- y

multifuncionales son tan preferidas como las mezclas de diferentes compuestos N-alquil- o N-alqueniil-benzoxazina o mezclas de por lo menos un compuesto N-alquil-benzoxazina y por lo menos un compuesto N-alqueniil-benzoxazina.

5 En una forma preferida de ejecución de la invención, la composición polimerizable contiene por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable o una mezcla de varios compuestos de benzoxazina polimerizables en cantidades del 50 al 99 % en peso, con preferencia del 70 al 95 % en peso y con preferencia especial del 80 al 90 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total de la formulación.

10 La polimerización del compuesto de benzoxazina polimerizable o de la mezcla de diversos compuestos de benzoxazina polimerizables puede realizarse a temperatura elevada por un mecanismo autoiniciable o por adición de iniciadores catiónicos.

15 Los iniciadores catiónicos apropiados son por ejemplo los ácidos de Lewis u otros iniciadores catiónicos, por ejemplo halogenuros metálicos, reactivos organometálicos, por ejemplo metaloporfirinas, tosilato de metilo, triflato de metilo o ácidos trifluorsulfónicos. Pueden utilizarse también los reactivos básicos para iniciar la polimerización del compuesto de benzoxazina polimerizable o de la mezcla de diversos compuestos de benzoxazina polimerizables. Los reactivos básicos idóneos pueden elegirse por ejemplo entre imidazol y derivados de imidazol.

20 En una forma preferida de ejecución, la composición polimerizable contiene como componente resínico polimerizable solo uno o varios compuestos de benzoxazina. Para determinadas finalidades de uso puede ser ventajoso que la composición polimerizable aparte del compuesto mencionado de benzoxazina contenga además otros compuestos. Los compuestos idóneos pueden elegirse por ejemplo entre el grupo de las resinas epoxi, resinas de poliuretano, resinas de poliéster, resinas de poliamida o resinas fenólicas o cualquiera de sus mezclas.

25 En el contexto de la presente invención se entiende por "resina epoxi" una composición de resina formada por compuestos epóxido o compuestos que contienen epóxidos. En una forma preferida de ejecución de la invención, los compuestos epóxido o compuestos que contienen epóxidos del sistema de resina epoxi de la formulación polimerizable abarcan a los compuestos epóxido oligómeros o incluso monómeros y también los epóxidos de tipo polímero y pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. En el contexto de la
30 presente invención, las resinas epoxi idóneas se eligen con preferencia por ejemplo entre las resinas de tipo bisfenol-A, resinas epoxi de tipo bisfenol-S, resinas epoxi de tipo bisfenol-F, resinas epoxi de tipo fenol-novolaca, resinas epoxi de tipo cresol-novolaca, productos epoxidados de numerosas resinas fenólicas modificadas con dicitropentadieno, que pueden obtenerse por reacción del dicitropentadieno con numerosos fenoles, productos epoxidados del 2,2',6,6'-tetrametilbifenol, resinas epoxi aromáticas, por ejemplo resinas epoxi que tienen un
35 armazón de naftaleno y resinas epoxi con armazón de fluoreno, resinas epoxi alifáticas, por ejemplo el diglicidiléter del neopentilglicol y el diglicidiléter del 1,6-hexanodiol, resinas epoxi alicíclicas, por ejemplo 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), y resinas epoxi que llevan un heterociclo, por ejemplo el isocianurato de triglicidilo.

40 Las resinas epoxi abarcan en especial por ejemplo el producto de reacción del bisfenol A y la epiclorhidrina, el producto de reacción del fenol y el formaldehído (resinas de novolaca) y la epiclorhidrina, los ésteres de glicidilo y el producto de reacción de la epiclorhidrina y el p-aminofenol.

45 Otras resinas epoxi preferidas, que son productos comerciales, comprenden en especial el óxido de octadecileno, la epiclorhidrina, el óxido de estireno, el óxido de vinilciclohexeno, el glicidol, el metacrilato de glicidilo, el diglicidiléter del bisfenol A (p.ej. aquellos, que la empresa de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc. suministra con los nombres comerciales de "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" y "Epon 1010", o la empresa Dow Chemical Co. suministra con los nombres de "DER-331", "DER-332", "DER-334", "DER-732" y "DER-736"), dióxido de vinilciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexenocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetilo, adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), éter de bis(2,3-epoxi-ciclopentilo),
50 epóxido alifático modificado con polipropilenglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (p.ej. los productos Krasol de Sartomer), resinas de silicona que contienen grupos funcionales epóxido, resinas epoxi resistentes a la llama (p.ej. el "DER-580", una resina epoxi bromada de tipo bisfenol, que suministra la empresa Dow Chemical Co.), diglicidiléter del 1,4-butanodiol de una novolaca de fenolformaldehído (p.ej. "DEN-431" y "DEN-438" de Dow
55 Chemical Co.), así como los diglicidiléteres de resorcina (p.ej. "Kopoxite" de Koppers Company Inc.), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-meta-dioxano, el monóxido de vinilciclohexeno, 1,2-epoxihexadecano, alquilglicidiléteres, p.ej. los éteres de (alquilo C8-C10) y glicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 7" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éteres de (alquilo C12-C14) y glicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 8" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éter de butilo y glicidilo (p.ej. "HELOXY
60 Modifier 61" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éter de cresilo y glicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 62" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éter de p-tert-butilfenilo y glicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 65" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éteres de glicidilo polifuncionales, p.ej. el éter de diglicidilo del 1,4-butanodiol (p.ej. "HELOXY Modifier 67" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éter de diglicidilo de neopentilglicol (p.ej. "HELOXY Modifier 68" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éter de diglicidilo de
65 ciclohexanodimetanol (p.ej. "HELOXY Modifier 107" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éter de triglicidilo de trimetiletano (p.ej. "HELOXY Modifier 44" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éter de

triglicidilo de trimetilolpropano (p.ej. "HELOXY Modifier 48" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), éter de poliglicidilo de un poliol alifático (p.ej. "HELOXY Modifier 84" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), diepóxido de poliglicol (p.ej. "HELOXY Modifier 32" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.), epóxidos de bisfenol F (p.ej. "EPN-1138" o GY-281" de la empresa Huntsman Int. LLC), 9,9-bis-4-(2,3-epoxipropoxi)-fenilfluorenona (p.ej. "Epon 1079" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Otros compuestos preferidos que son productos comerciales se eligen p.ej. entre el Araldit™ 6010, Araldit™ GY-281, Araldit™ ECN-1273, Araldit™ ECN-1280, Araldit™ MY-720; el RD-2 lo suministra la empresa Huntsman Int. LLC; el DEN™ 432, DEN™ 438, DEN™ 485 son de Dow Chemical Co., los Epon™ 812, 826, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1031 etc. son de Hexion Specialty Chemicals Inc. y los HPT™ 1071, HPT™ 1079 también de Hexion Specialty Chemicals Inc.; como resinas novolacas además por ejemplo Epi-Rez™ 5132 de Hexion Specialty Chemicals Inc., ESCN-001 de Sumitomo Chemical, Quatrex 5010 de Dow Chemical Co., RE 305S de Nippon Kayaku, Epiclon™ N673 de DaiNipon Ink Chemistry o Epicote™ 152 de Hexion Specialty Chemicals Inc.

En una forma preferida de ejecución, la formulación polimerizable de la invención contiene una mezcla de varias de las resinas epoxi mencionadas.

La porción de la resina epoxi o de la mezcla de varias resinas epoxi dentro de la cantidad total de la formulación polimerizable se sitúa con preferencia entre el 5 y el 50 % en peso, con preferencia especial entre el 10 y el 30 % en peso y con preferencia muy especial entre el 20 y el 25 % en peso.

La composición polimerizable de la invención contiene además como componente adicional las partículas núcleo-vaina ya mencionadas, el núcleo de la partícula núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) y la vaina de la partícula núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero reticulado de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), dicho monómero etilénicamente insaturado (B) contiene por lo menos un grupo aromático.

En el contexto de la presente invención se entienden por el término (co)polímero no solo los polímeros sino también los copolímeros.

En el contexto de la presente invención se entienden por el término "monómero etilénicamente insaturado" aquellos monómeros, que disponen por lo menos de un doble enlace carbono-carbono polimerizable, dicho doble enlace puede estar presente en forma mono-, di-, tri- o tetrasustituida.

En el contexto de la presente invención se denomina monómero aromático etilénicamente insaturado el monómero etilénicamente insaturado (B) el que contiene por lo menos un grupo aromático. Los monómeros aromáticos etilénicamente insaturados preferidos se eligen con preferencia entre los compuestos vinil-aromáticos o los ésteres aromáticos de los ácidos (met)acrílicos.

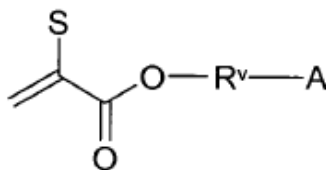
En el contexto de la presente invención se entienden por el término "ácido (met)acrílico" no solo los ácidos acrílicos sino también los ácidos metacrílicos.

Los ésteres aromáticos de los ácidos (met)acrílicos contienen con preferencia restos aromáticos o heteroaromáticos, dichos restos aromáticos o heteroaromáticos son restos de 5 a 10 átomos de carbono, en especial de 6 átomos de carbono, y dichos restos son en cada caso parte del alcohol, que se emplea en la reacción de esterificación con ácidos acrílicos o con ácidos metacrílicos para obtener los ésteres del ácido (met)acrílico.

En este contexto es un alcohol especialmente preferido el alcohol bencílico.

En general, el resto aromático o heteroaromático puede estar unido directamente con el átomo de oxígeno (-O-) del grupo éster (-C(=O)-O-). Aparte de ello es también posible que el resto aromático o heteroaromático esté unido con el átomo de oxígeno (-O-) del grupo éster (-C(=O)-O-) a través de un grupo divalente de engarce, que contenga de 1 a 8 átomos de carbono. En el supuesto de que sea posible, los átomos de carbono grupo divalente de engarce pueden estar unidos entre no solo por enlaces covalentes, sino también por heteroátomos divalentes, elegidos por ejemplo entre oxígeno y/o azufre.

Los ésteres aromáticos especialmente preferidos de los ácidos (met)acrílicos se eligen entre los compuestos de la fórmula general (M-I):



fórmula (M-I)

en la que S se elige entre hidrógeno o metilo, R^v significa un enlace covalente o un grupo de engarce divalente, que tiene de 1 a 100 átomos de carbono y A es un resto aromático o heteroaromático, que está eventualmente sustituido.

El grupo de engarce orgánico divalente R^v tiene con preferencia de 2 a 50, con preferencia especial de 2 a 25 y en especial de 2 a 20 átomos de carbono. Además, el grupo de engarce orgánico divalente R^v puede elegirse entre grupos alquileo lineales o ramificados, eventualmente sustituidos, que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, dichos grupos alquileo están eventualmente interrumpidos por lo menos por un heteroátomo elegido entre oxígeno, azufre y nitrógeno.

En el sentido de la presente invención se entiende por el término “interrumpido” que en un grupo alquileo divalente por lo menos un átomo de carbono no terminal de dicho grupo se sustituye por un heteroátomo, dicho heteroátomo se elige con preferencia entre $^-\text{S}-^+$ (azufre), $^-\text{O}-^+$ (oxígeno) y $^-\text{NR}^a-^+$ (nitrógeno), dicho R^a significa en especial hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 15 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente sustituido.

Los restos aromáticos A preferidos se eligen entre fenilo y bifenilo, siendo preferido el fenilo. Los restos mencionados pueden estar además sustituidos, los sustituyentes adecuados se eligen por ejemplo entre grupos cloro, bromo, yodo, amina, hidroxilo, carboxilo, tiol, alquilo, alqueno y alquino.

Los vinil-aromáticos preferidos tienen por lo menos un resto aromático o heteroaromático, dicho resto aromático o heteroaromático tiene con preferencia de 5 a 10 átomos de carbono, en especial 6 átomos de carbono.

Los monómeros aromáticos etilénicamente insaturados especialmente preferidos en el contexto de la presente invención se eligen entre estireno, derivados de estireno (p.ej. alfa-alquil-estirenos, por ejemplo el metilestireno), viniltolueno, acrilatos de fenoxialquilo, metacrilatos, p.ej. el metacrilato de feniletilo, metacrilato de fenilo o metacrilato de bencilo, o acrilatos, p.ej. el acrilato de fenilo o acrilato de bencilo. Son monómeros aromáticos etilénicamente insaturados (B) muy especialmente preferidos el estireno y/o el (met)acrilato de bencilo, en especial el metacrilato de bencilo.

Los monómeros etilénicamente insaturados (A) preferidos abarcan no solo monómeros aromáticos etilénicamente insaturados, sino también a los monómeros no aromáticos etilénicamente insaturados, entendiéndose el término de monómero aromático etilénicamente insaturado con arreglo a la definición establecida previamente.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la presente invención, el monómero aromático etilénicamente insaturado (A) se elige exclusivamente entre los monómeros no aromáticos etilénicamente insaturados.

Son ejemplos de monómeros no aromáticos etilénicamente insaturados entre otros:

(i) los ésteres de ácidos etilénicamente insaturados, por ejemplo los ésteres de alquilo o de cicloalquilo, dichos ésteres de alquilo o de cicloalquilo pueden tener hasta 20 átomos de carbono. Los ésteres de alquilo especialmente preferidos son los ésteres de metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, hexilo, etilhexilo, estearilo y laurilo de diversos ácidos etilénicamente insaturados, elegidos con preferencia entre el grupo formado por el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido etacrílico, ácido vinilfosfónico y ácido vinilsulfónico. Los ésteres de cicloalquilo especialmente preferidos son por ejemplo los ésteres de ciclohexilo, isobornilo, dicitopentadienilo y tert-butilciclohexilo de diversos ácidos etilénicamente insaturados, elegidos con preferencia entre el grupo formado por el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido etacrílico, ácido vinilfosfónico y ácido vinilsulfónico;

(ii) los monómeros que tienen por lo menos un grupo hidroxil- o hidroxilmetilamino por molécula, por ejemplo los ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos alfa-beta-insaturados, por ejemplo los ésteres de hidroxialquilo del ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido etacrílico, dicho grupo hidroxialquilo puede tener hasta 20 átomos de carbono. Son ésteres de hidroxialquilo apropiados por ejemplo los ésteres de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxibutilo, 4-hidroxibutilo del ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido etacrílico; los ésteres de alcoholes etilénicamente insaturados, p.ej. los ésteres de alilo; los productos de reacción de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos alfa-ramificados, que tienen de 5 a 18 átomos de carbono;

(iii) ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos alfa-ramificados, que tienen de 5 a 18 átomos de carbono, por ejemplo los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen el nombre de ácido Versatic®;

(iv) las olefinas cíclicas y/o acíclicas, por ejemplo el etileno, propileno, but-1-eno, pent-1-eno, ciclohexeno, ciclopenteno, norborneno, butadieno, isopreno, ciclopentadieno y/o dicitopentadieno;

(v) amidas de ácidos carboxílicos alfa-beta-insaturados, por ejemplo la (met)acrilamida, N-metil-, N,N-dimetil-(met)acrilamida, N-etil-(met)acrilamida, N,N-dietil-(met)acrilamida, N-propil-(met)acrilamida, N,N-di-propil-(met)acrilamida, N-butil-(met)acrilamida, N,N-dibutil-(met)acrilamida y/o N,N-ciclohexil-metil-(met)acrilamida;

(vi) los monómeros que tienen grupos epoxi, por ejemplo los ésteres de glicidilo del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico;

(vii) los nitrilos, por ejemplo el acrilonitrilo o el metacrilonitrilo;

(viii) los compuestos vinílicos, elegidos por ejemplo entre el grupo formado por los halogenuros de vinilo, por ejemplo el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el dicloruro de vinilideno, el difluoruro de vinilideno; las vinilamidas, por ejemplo la N-vinilpirrolidona; los éteres vinílicos, por ejemplo el éter de vinilo y n-propilo, el éter de vinilo e isopropilo, el éter de vinilo y n-butilo, el éter de vinilo e isobutilo, el éter de vinilo y ciclohexilo y los ésteres de vinilo, por ejemplo el acetato de vinilo, el propionato de vinilo y el butirato de vinilo; y

(ix) los compuestos alilo, elegidos entre el grupo formado por los éteres de alilo, los ésteres de alilo, por ejemplo el éter de alilo y propilo, el éter de alilo y butilo, el acetato de alilo y el propionato de alilo.

Los monómeros no aromáticos etilénicamente insaturados especialmente preferidos son los ésteres no aromáticos de C₂ a C₈ de los ácidos metacrílicos, por ejemplo el (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de tert-butilo y (met)acrilato de hexilo. Un monómero no aromático etilénicamente insaturado muy especialmente preferido en el sentido de la presente invención es el acrilato de n-butilo.

En una forma preferida de ejecución de la invención se elige el monómero etilénicamente insaturado (A) entre los monómeros etilénicamente monoinsaturados. En una forma de ejecución igualmente preferida de la invención se elige el monómero etilénicamente insaturado (B), que tiene un grupo aromático, entre los monómeros etilénicamente monoinsaturados, que tienen un grupo aromático.

En el sentido de la presente invención se entiende por monómeros etilénicamente monoinsaturados aquellos monómeros que tienen solamente un doble enlace carbono-carbono.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la vaina de la partícula núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero reticulado de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), que contiene por lo menos un grupo aromático. Este (co)polímero reticulado se denomina a continuación (co)polímero de vaina.

La porción del monómero etilénicamente insaturado (B) dentro del (co)polímero de vaina deberá dimensionarse de manera que las partículas núcleo-vaina tengan una buena compatibilidad y dispersabilidad en la matriz de benzoxazina.

En una forma de ejecución de la invención, la vaina de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero reticulado de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), que tiene por lo menos un grupo aromático, la porción del por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B) (en forma polimerizada) dentro del (co)polímero reticulado se situará con preferencia por lo menos en el 5 % en peso, por lo menos en el 10 % en peso, por lo menos en el 15 % en peso, por lo menos en el 20 % en peso, por lo menos en el 40 % en peso, por lo menos en el 60 % en peso, por lo menos en el 80 % en peso o por lo menos en el 90 % en peso.

En otra forma de ejecución, la vaina de las partículas núcleo-vaina está formada por un (co)polímero reticulado de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), que tiene por lo menos un grupo aromático, la porción del por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B) (en forma polimerizada) dentro del (co)polímero reticulado se situará con preferencia por lo menos en el 5 % en peso, por lo menos en el 10 % en peso, por lo menos en el 15 % en peso, por lo menos en el 20 % en peso, por lo menos en el 40 % en peso, por lo menos en el 60 % en peso, por lo menos en el 80 % en peso o por lo menos en el 90 % en peso.

La vaina de las partículas núcleo-vaina puede contener también un homopolímero de un monómero etilénicamente insaturado (B), que tiene por lo menos un grupo aromático, o bien estar formada por él.

En una forma preferida de ejecución de la invención, el (co)polímero de vaina es, pues, un homopolímero de un monómero aromático etilénicamente insaturado, en especial un homopolímero de un monómero aromático etilénicamente monoinsaturado, en especial un homopolímero de compuestos vinilo aromáticos o de ésteres aromáticos de ácidos (met)acrílico. Un (co)polímero de vaina muy especialmente preferido es un homopolímero de estireno o de (met)acrilato de bencilo.

En el supuesto de que el (co)polímero de vaina sea un homopolímero de un monómero aromático etilénicamente insaturado, entonces en el sentido de la presente invención se entenderán por el término de homopolímero con

preferencia aquellos polímeros que en lo esencial están formados solamente por un monómero aromático etilénicamente insaturado, es decir, la porción de un monómero aromático etilénicamente insaturado dentro de la cantidad total de todos los monómeros que forman el polímero en cuestión se sitúa por lo menos en el 98 %.

En otra forma preferida de ejecución de la invención, el (co)polímero de vaina es un copolímero de por lo menos dos monómeros aromáticos etilénicamente insaturados, en especial un copolímero de por lo menos dos monómeros aromáticos etilénicamente monoinsaturados. Un copolímero de vaina muy especialmente preferido es un copolímero de estireno y (met)acrilato de bencilo, situándose con preferencia la proporción ponderal entre el estireno y el (met)acrilato de bencilo entre 1:1 y 1:50, en especial entre 1:2 y 1:5.

Además en una forma de ejecución muy especialmente preferida de la invención, la vaina de las partículas núcleo-vaina está formada solamente por un único (co)polímero de vaina reticulado y eventualmente otros aditivos. En una forma de ejecución también preferida de la invención, la vaina de las partículas núcleo-vaina está formada por lo menos por dos (co)polímeros de vaina distintos, en tal caso por lo menos uno de dichos (co)polímeros de vaina es un (co)polímero reticulado.

Tal como se ha mencionado antes, el núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A). Este (co)polímero se llamará a continuación (co)polímero de núcleo.

En una forma preferida de ejecución de la invención, el (co)polímero de núcleo es un homopolímero de un monómero etilénicamente monoinsaturado, en especial un homopolímero de un monómero aromático etilénicamente monoinsaturado, en especial un homopolímero de (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de tert-butilo o (met)acrilato de hexilo. Un (co)polímero de núcleo muy especialmente preferido es un homopolímero de acrilato de n-butilo.

En el supuesto de que el (co)polímero de núcleo sea un homopolímero de un monómero etilénicamente insaturado, entonces en el sentido de la presente invención se entienden con preferencia por el término homopolímero aquellos polímeros que en lo esencial están formados por solo un monómero etilénicamente insaturado, es decir, la porción de un monómero etilénicamente insaturado dentro de la cantidad total de todos los monómeros que forman el polímero en cuestión se sitúa por lo menos en el 98%.

Prescindiendo de ello, el (co)polímero de núcleo en forma polimerizada puede contener también butadieno y/o mezclas de butadieno con otros monómeros polimerizables. Por ejemplo el (co)polímero de núcleo puede formarse por una copolimerización de butadieno y acrilonitrilo.

En otra forma preferida de ejecución de la invención, el (co)polímero de núcleo es un copolímero de por lo menos dos monómeros etilénicamente insaturados (A), en especial un copolímero por lo menos de dos monómeros no aromáticos etilénicamente monoinsaturados.

Además en una forma de ejecución muy especialmente preferida de la invención, el núcleo de las partículas núcleo-vaina consta solamente de un único (co)polímero de núcleo y eventualmente otros aditivos. En una forma de ejecución también preferida de la invención, el núcleo de las partículas núcleo-vaina consta por lo menos de dos (co)polímeros de núcleo distintos.

Tal como se ha mencionado antes, la vaina de las partículas núcleo-vaina de la invención contiene por lo menos un (co)polímero de vaina reticulado. En el sentido de la presente invención es absolutamente necesario un (co)polímero de vaina reticulado, porque con la reticulación se aumenta notablemente la estabilidad de la vaina de las partículas núcleo-vaina de la invención dentro de la matriz envolvente. Además, mediante el grado de reticulación puede determinarse el comportamiento de hinchamiento de las vainas de las partículas núcleo-vaina de la invención. Los (co)polímeros de vaina con buena capacidad de hinchamiento presentan a menudo una menor tendencia a la coagulación que los (co)polímeros de vaina similares que tienen menor capacidad de hinchamiento. De todos modos, en el sentido de la presente invención no es deseable una excesiva capacidad de hinchamiento, que conduzca a la disolución, en especial a la disolución completa del (co)polímero de vaina de la invención en la matriz envolvente.

En otra forma preferida de ejecución de la invención, el núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero de núcleo reticulado.

Un (co)polímero de núcleo reticulado es muy especialmente ventajoso sobre todo cuando la vaina de la partícula núcleo-vaina de la invención es muy permeable.

En el sentido de la presente invención se entiende por "(co)polímero reticulado" en especial un copolímero, en el que más del 1 %, con preferencia más del 1,5 %, con preferencia especial más del 2% y con preferencia muy especial más del 4% de las unidades de monómero de una cadena se han reticulado con las unidades de monómero de otra cadena.

Los (co)polímeros de vaina reticulados y/o los (co)polímeros de núcleo reticulados se obtienen con preferencia por utilización de un reticulante durante la síntesis del (co)polímero de núcleo y/o del (co)polímero de vaina.

Los reticulantes idóneos en el sentido de la presente invención son con preferencia monómeros polimerizables, que tienen por lo menos dos grupos polimerizables por molécula, por ejemplo el divinilestireno. Son también especialmente apropiados los di-, tri-, tetra- y/o pentaacrilatos, que pueden elegirse por ejemplo entre el grupo formado por el tetraacrilato de pentaeritrita (PETTA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), ditetraacrilato de trimetilolpropano (DiTMPTTA), pentaacrilato de dipentaeritrita (DiPEPA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA) y cualquier de sus mezclas.

Prescindiendo de ello, los (co)polímeros de vaina reticulados y/o los (co)polímero de núcleo reticulados pueden obtenerse también por la reticulación posterior del (co)polímero en cuestión, por ejemplo por radiación UV, rayos X, rayos gamma o radiación electrónica.

La reticulación del (co)polímero de vaina puede realizarse también por unión covalente del (co)polímero de vaina al núcleo de las partículas núcleo-vaina de la invención, dicho enlace covalente puede generarse por ejemplo por reacciones de transferencia.

En una forma preferida de ejecución de la invención, la vaina de las partículas núcleo-vaina contiene, pues, por lo menos un (co)polímero reticulado ((co)polímero de vaina), que se obtiene por polimerización de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), que lleva un grupo aromático, en presencia de un reticulante.

Durante la obtención de los (co)polímeros de vaina se utiliza el reticulante con preferencia en una cantidad del 0,01 al 2 % en peso, con preferencia especial en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso, porcentajes referidos a la cantidad total del por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B).

En otra forma preferida de ejecución de la invención, el núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero ((co)polímero de núcleo), que se obtiene por polimerización en emulsión iniciada por radicales de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A), eventualmente en presencia de un reticulante.

En una forma de ejecución muy especialmente preferida de la invención, el núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero ((co)polímero de núcleo), que se obtiene por polimerización en miniemulsión iniciada por radicales de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A), eventualmente en presencia de un reticulante.

Para la síntesis del (co)polímero de núcleo se emplea el reticulante con preferencia en una cantidad del 0,01 al 2 % en peso, con preferencia especial en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso, porcentajes referidos a la cantidad total del por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A).

Las miniemulsiones pueden entenderse como dispersiones acuosas de gotas de aceite estables, cuyos tamaños de gota se sitúan aprox. entre 10 y 600 nm, que se generan por cizallamiento intenso de un sistema formado por aceite, agua, un tensioactivo y un agente hidrófobo. Los agentes hidrófobos, que son necesarios para generar miniemulsiones estables, son por ejemplo monómeros que tienen una escasa solubilidad en agua. El agente hidrófobo reprime el intercambio de masas entre las distintas gotas de aceite por fuerzas osmóticas (maduración de Ostwald), pero inmediatamente después de la formación de la miniemulsión, la dispersión está estabilizada solo en sentido crítico con respecto a las colisiones de las partículas y las gotas propiamente dichas pueden seguir creciendo en tamaño por otras colisiones y fusiones posteriores. Más detalles sobre las miniemulsiones y las polimerizaciones en miniemulsiones se encontrarán en el artículo de K. Landfester, F. Tiarks, H.-P. Hentze, M. Antonietti: "Polyaddition in miniemulsions: A new route to polymer dispersions", en *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1-5, 2000, cuyo contenido se incorpora a la presente como referencia. Se remite también a la publicación allí citada de E.D. Sudol, M.S. El-Aasser: "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", en P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, coord., Chichester 1997, p. 699, cuyo contenido se incorpora igualmente a la presente como referencia.

La obtención de microemulsiones se realiza por métodos de por sí conocidos. Se remite a las fuentes de la bibliografía técnica ya mencionadas, a saber, el artículo de Landfester y col., la publicación allí citada de Sudol y col. y a las publicaciones de patente WO 98/02466, DE 19628142 A1, DE 19628142 A1, DE 19628143 A1, DE 19628143 A1 y EP 818471 A1.

Para preparar la miniemulsión se prepara en primer lugar una macroemulsión acuosa por métodos sencillos y de por sí conocidos, dicha macroemulsión contiene por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) y el tensioactivo (sustancia superficialmente activa).

Una vez homogeneizada la mezcla y convertida en una macroemulsión, se convierte seguidamente la macroemulsión así formada en una así llamada miniemulsión, una emulsión de tipo muy estable, por los métodos habituales, que los expertos ya conocen, p.ej. por tratamiento de la macroemulsión generada previamente con

ultrasonidos, por homogeneización de alta presión o por tratamiento en un microfluidificador. La distribución de partículas finas de los componentes se consigue en general por aportación local de energía elevada.

5 La miniemulsión empleada según la invención es una emulsión de monómeros en lo esencial acuosa, estabilizada con el tensioactivo, cuyas gotas emulsionadas tienen un tamaño de partícula de 10 nm a 600 nm, en especial de 40 nm a 450 nm, con preferencia especial de 50 nm a 400 nm.

10 El diámetro de las gotas de la miniemulsión se puede ajustar fácilmente dentro de los intervalos mencionados, para ello son parámetros determinantes el tipo y la concentración de los tensioactivos empleados. Por ejemplo, en las miniemulsiones directas con tensioactivos iónicos, por ejemplo el dodecilsulfato sódico (SDS), el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMA-Br), se consiguen gotas de miniemulsión más pequeñas que con tensioactivos no iónicos.

15 Las gotas de la miniemulsión pueden entenderse como nanorreactores estables, porque los procesos de difusión quedan reprimidos en gran medida por el agente hidrófobo, pero también por la baja polidispersidad y la ausencia de micelas. En este aspecto, el método de la miniemulsión se diferencia esencialmente de la polimerización en emulsión normal, que transcurre con difusión controlada. Por ejemplo, en las miniemulsiones pueden polimerizarse monómeros, en tal caso se habla de la llamada polimerización en miniemulsión.

20 El uso de procesos de polimerización en miniemulsión para la obtención del (co)polímero de núcleo y por tanto también de los núcleos de las partículas núcleo-vaina de la invención es muy ventajoso, porque por un lado gracias al control del tamaño de las gotas se puede regular fácilmente el tamaño de los núcleos de las partículas núcleo-vaina de la invención.

25 Por otro lado, el proceso de polimerización en miniemulsión permite la incorporación sin problemas de otros aditivos a los núcleos, dichos aditivos se eligen con preferencia entre materiales orgánicos y/o inorgánicos.

El diámetro medio de partícula de los núcleos de las partículas núcleo-vaina de la invención se sitúa con preferencia entre 30 y 500 nm, con preferencia especial entre 50 y 250 nm.

30 En una forma preferida de ejecución, el núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene partículas inorgánicas. Las partículas inorgánicas han de tener un tamaño que pueda armonizarse con la finalidad de uso prevista y con el tamaño de los núcleos. El límite inferior del tamaño de las partículas inorgánicas viene determinado por un lado por sus posibilidades de fabricación y por otro lado por su influencia en las propiedades materiales de los núcleos.

35 Un límite inferior técnicamente conveniente del tamaño medio de las partículas inorgánicas se sitúa en 5 nm, con preferencia en 10 nm y en especial en 20 nm. El límite superior del tamaño de partícula está limitado por el tamaño medio de partícula del núcleo de las partículas núcleo-vaina de la invención, porque el límite superior del tamaño medio de las partículas inorgánicas normalmente se elige de modo que la dilatación máxima de las partículas inorgánicas en todas las direcciones del espacio sea menor que el diámetro medio de los núcleos de las partículas núcleo-vaina de la invención. En función del tamaño de los núcleos son preferidas las partículas inorgánicas, cuyo diámetro medio se sitúa entre 5 y 250 nm, con preferencia entre 10 y 125 nm y en especial entre 20 y 60 nm.

45 El tamaño medio (promedio volumétrico: D 50) de las partículas inorgánicas y de los núcleos puede determinarse por los procedimientos habituales, por ejemplo por dispersión de la luz. Se entiende por "partícula" aquella partícula, que está dispersada en la matriz orgánica. Estas partículas pueden ser aglomerados de unidades menores. El promedio volumétrico D 50 es aquel punto de la distribución de tamaños de partícula, en el que el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro menor y un 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro mayor. El tamaño medio de partícula puede determinarse con preferencia especial con un aparato del tipo Microtrac UPA 250.

50 La dilatación máxima de las partículas inorgánicas en todos los sentidos en el espacio puede obtenerse por evaluación estadística de fotografías tomadas con el microscopio (electrónico).

55 Las partículas inorgánicas se eligen con preferencia entre los óxidos, hidróxidos, carbonatos y ácidos silícicos o silicatos. Como óxidos son especialmente indicados los óxidos de titanio, por ejemplo el rutilo o el anatás. También pueden utilizarse los óxidos o hidróxidos de aluminio. Son también adecuados los óxidos de cinc. Como carbonatos se emplean con preferencia el carbonato cálcico y/o magnésico. Son ejemplos de ello la creta y la dolomita. Las partículas inorgánicas pueden ser también óxidos/hidróxidos mixtos, por ejemplo los óxidos básicos de aluminio o los óxidos básicos de cinc. Pueden utilizarse también los carbonatos/hidróxidos mixtos, por ejemplo el carbonato básico de cinc.

60 Otras partículas inorgánicas preferidas son los ácidos silícicos o los silicatos. Se denominan "ácidos silícicos" los óxidos de silicio (provistos de grupos hidróxido), que pueden obtenerse por ejemplo a partir de compuestos halógeno-silicio por pirólisis o por hidrólisis. Los silicatos pueden ser sales de ácidos silícicos en especial con metales alcalinotérreos. Son también indicados los aluminosilicatos de origen natural, que pueden tener por ejemplo estructuras de fibras o de capas. Son ejemplos de ello las bentonitas. Son también idóneos los silicatos cálcicos, por ejemplo la wolastonita, también la clorita.

Las partículas inorgánicas del tamaño mencionado se obtienen por ejemplo por molienda y/o tamizado de las partículas correspondientes hasta el grado deseado de distribución de finura.

5 En una forma preferida de ejecución de la invención, el núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene también por lo menos un compuesto elegido entre el grupo formado por los poliepóxidos, las polibenzoxazinas, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, resinas fenólicas, poliéteres, poliimidas, polibencimidazoles, polieteretercetonas o polisulfonas.

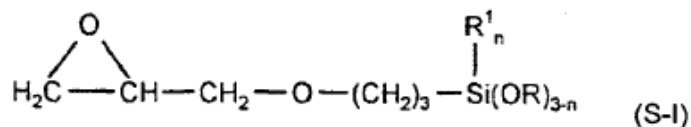
10 El núcleo de las partículas núcleo-vaina puede contener también una mezcla de dos o más de los compuestos mencionados.

Los compuestos mencionados pueden estar presentes mezcla pura y/o como copolímero con el por lo menos un (co)polímero de núcleo. El uso de los compuestos mencionados es ventajoso, porque de este modo pueden ajustarse las propiedades mecánicas de los núcleos específicamente a la finalidad de uso determinada o a los demás componentes de la composición polimerizable de la invención.

La vaina de las partículas núcleo-vaina de la invención puede modificarse por reacción con uno o varios compuestos (reactivo(s) funcionalizador(es)) o seguir funcionalizándose. De este modo se generan las partículas núcleo-vaina funcionalizadas. Estas son especialmente ventajosas, porque con la funcionalización de las partículas núcleo-vaina de la invención se pueden modificar fácilmente sus propiedades y su estructura superficial. De esta manera pueden optimizarse específicamente por ejemplo las propiedades mecánicas de las partículas núcleo-vaina para una finalidad de uso determinada. Gracias a la funcionalización puede conseguirse además una mejor integración de las partículas núcleo-vaina de la invención en la matriz de benzoxazina.

25 El reactivo funcionalizador se elige con preferencia entre el grupo formado por los (met)acrilatos, los compuestos de benzoxazina con grupos funcionales acrilato, los compuestos epoxi, los silanos, los epoxisilanos y cualquiera de sus mezclas.

30 Los epoxisilanos especialmente preferidos son los compuestos de la fórmula general (S-I):



35 en la que R significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y R' significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, y n es el número 0, 1 ó 2. Son preferidos en especial el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano (GLYEO), 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-isopropoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-butoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-butoxisilano o sus mezclas. Un epoxisilano muy especialmente preferido en el sentido de la presente invención es el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO).

40 La formación de las vainas de las partículas núcleo-vaina de la invención tiene lugar con preferencia por polimerización de siembra. Para la polimerización de siembra, que es apropiada en especial para la fabricación de partículas lo más monodispersas posible, se depositan previamente los núcleos de las partículas núcleo-vaina de la invención, dichos núcleos deberán presentar una distribución de tamaños de partícula lo más homogénea posible.

45 Los núcleos de la invención se denominan en este caso "látex de siembra". Al látex de siembra se le dosifica lentamente por lo menos un monómero aromático etilénicamente insaturado. La polimerización se lleva a cabo de manera que las partículas de látex depositada previamente aumenten de volumen conservando la monodispersidad del sistema, pero no aumentan en número. El número de partículas es proporcional a la porción de material depositado previamente y se obtienen distribuciones estrechas de tamaños de partícula.

50 En una forma preferida de ejecución de la invención, las partículas núcleo-vaina de la invención tienen un tamaño medio de 30 nm a 5000 nm, con preferencia de 100 a 1000 nm y con preferencia especial de 400 a 600 nm, dicho tamaño medio de partícula se define del modo indicado previamente.

55 Los núcleos y/o vainas de las partículas núcleo-vaina de la invención están formados en cada caso por una capa o bien eventualmente por más de una capa. Las capas en cuestión están formadas en cada caso por lo menos por un (co)polímero de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado eventualmente aromático, las distintas capas de los núcleos de la invención y/o de las vainas de la invención están dispuestas una sobre otra con preferencia de modo concéntrico.

60

Los núcleos y/o vainas de la invención que tienen más de una capa pueden formarse por ejemplo en un procedimiento de varios pasos. En un primer paso se realiza la formación de la primera capa por (co)polimerización de un primer monómero etilénicamente insaturado eventualmente aromático o de una mezcla de varios monómeros etilénicamente insaturados eventualmente aromáticos. En un segundo paso se efectúa la formación de una segunda capa por (co)polimerización de un segundo monómero etilénicamente insaturado eventualmente aromático o de una mezcla de varios monómeros etilénicamente insaturados eventualmente aromáticos en presencia de la primera capa, las capas en cuestión están dispuestas concéntricamente una sobre otra.

De modo similar a la formación descrita de la segunda capa pueden formarse también eventualmente otras capas posteriores.

En una forma preferida de ejecución de la invención, el núcleo y/o la vaina de las partículas núcleo-vaina de la invención están formados por más de una capa. En una forma especialmente preferida de ejecución, solamente la vaina de las partículas núcleo-vaina de la invención consta de más de una capa.

Gracias a las distintas pueden ajustarse las propiedades físicas o mecánicas de la partícula núcleo-vaina de modo especialmente ventajoso a un perfil de uso determinado. Es posible, por ejemplo, generar partículas núcleo-vaina formadas por varias capas de diferentes (co)polímeros, dichos (co)polímeros se diferencian por ejemplo por la temperatura de transición vítrea o por los datos mecánicos, con lo cual en función de la matriz de benzoxazina empleada se consigue una modificación especialmente eficaz de la resistencia al impacto.

En una forma muy especialmente preferida de ejecución de la invención, la capa más externa de la vaina de las partículas núcleo-vaina en forma polimerizada contiene un monómero etilénicamente insaturado (B), que tiene por lo menos un grupo aromático.

Dado que la más externa de las partículas núcleo-vaina entra en contacto directo con la matriz de resina de benzoxazina envolvente, dichas partículas núcleo-vaina tienen una tendencia muy especialmente reducida a la coagulación, en especial en los compuestos de N-alquil- y/o N-alquenil-benzoxazina y sus productos de polimerización.

En una forma preferida de ejecución de la invención, la porción de los núcleos se sitúa entre el 50 y el 95 % en peso, con preferencia entre el 60 y el 90 % en peso y en especial entre el 70 y el 85 % en peso y, en otra forma preferida de ejecución, la porción de las vainas se sitúa entre el 5 y el 50 % en peso, con preferencia entre el 10 y el 40 % en peso y en especial entre el 15 y el 30 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total de las partículas núcleo-vaina.

En otra forma también preferida de ejecución de la invención, la composición polimerizable de la invención contiene las partículas núcleo-vaina de la invención en cantidades del 0,001 al 20 % en peso, con preferencia del 1 al 15 % en peso y con preferencia muy especial del 5 al 10 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total de la composición polimerizable.

En otra forma de ejecución de la presente invención, la composición polimerizable está formada por:

- lo menos uno de los compuestos de benzoxazina polimerizable mencionados previamente;

- las partículas núcleo-vaina de la presente invención, dicho núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) y la vaina de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero reticulado de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), dicho monómero etilénicamente insaturado (B) tiene por lo menos un grupo aromático y

- eventualmente uno o más aditivos elegidos entre cargas de relleno, estabilizadores, acelerantes de reticulación, antioxidantes, adherentes, agentes reológicos, espesantes, ligantes, disolventes, capturadores de radicales, catalizadores, diluyentes reactivos, plastificantes, aditivos ignífugantes, otros aditivos para mejorar la resistencia al impacto, dispersantes, pigmentos, colorantes, emulsionantes (tensioactivos), inhibidores de corrosión.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de fabricación de las partículas núcleo-vaina de la invención, que consta de los pasos siguientes:

a) polimerización en miniemulsión iniciada con radicales de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) en presencia de un reticulante para la formación de los núcleos;

b) polimerización iniciada con radicales de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de los núcleos obtenidos en el paso a) y eventualmente de un reticulante;

c) separación de las partículas núcleo-vaina obtenidas en el paso b),

dichos pasos a) y/o b) pueden repetirse tantas veces como se quiera antes de efectuar el siguiente paso, con la condición de que la capa más externa de las partículas núcleo-vaina se forme por polimerización iniciada con radicales de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), que tiene por lo menos un grupo aromático.

- 5 Se entienden por el por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) y por el por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B) en el procedimiento de la invención los monómeros ya definidos anteriormente.

Por el monómero etilénicamente insaturado del paso b) del procedimiento de la presente invención se entiende el monómero etilénicamente insaturado (A) y/o el monómero etilénicamente insaturado (B).

- 10 En el paso a) del procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en primer lugar la formación o la preparación de la miniemulsión empleada en el procedimiento de la invención.

- 15 La descripción exacta de la miniemulsión, su preparación y sus ventajas se encontrará en los párrafos anteriores dedicados a ellas, a los que en este punto se remite explícitamente.

Las reacciones de polimerización iniciadas por radicales del paso a) (polimerización en miniemulsión) y del paso b) del procedimiento de la presente invención se inician con preferencia con un iniciador (starter) de polimerización.

- 20 La cantidad de iniciador de polimerización se sitúa en general entre el 0,0001 % y el 3,0%, en especial entre el 0,001 % y el 0,1% del peso total de la mezcla, que se emplea para la producción del polímero en cuestión. Los iniciadores convencionales de polimerización o sus mezclas (por ejemplo iniciadores térmicos, iniciadores redox y similares) son apropiados para utilizarse en la reacción de polimerización en cuestión. Los ejemplos de iniciadores apropiados abarcan los siguientes: hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de benzoílo, hidroperóxido de benzoílo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peracetato de t-butilo, peroxodisulfato sódico/potásico/amónico, dinitrilo del ácido azoisobutírico, peroxicarbonato de isopropilo, hidroperóxido de cumeno-metabisulfito sódico, hidroperóxido de cumeno-sulfato de hierro (II) y similares. Los iniciadores preferidos comprenden también los compuestos azoicos solubles en agua.

- 30 La adición del iniciador de polimerización se efectúa con preferencia a una temperatura entre 40°C y 80°C.

- La aplicación de un proceso de polimerización en miniemulsión para la producción del (co)polímero de núcleo y por tanto también de los núcleos de las partículas núcleo-vaina de la invención es muy ventajosa, porque por un lado se puede regular el tamaño de los núcleos de las partículas núcleo-vaina de la invención a través del control del tamaño de las gotas.

Por otro lado, el proceso de polimerización en miniemulsión permite la incorporación sin problemas de otros aditivos a los núcleos, dichos aditivos se eligen con preferencia entre los materiales orgánicos y/o inorgánicos.

- 40 La separación de las partículas núcleo-vaina producidas realizada en el paso c) puede efectuarse con preferencia por filtración y/o centrifugación.

Es también objeto de la presente invención un procedimiento de fabricación de la composición polimerizable de la invención, que consta de los pasos siguientes:

- 45 a) adición de un disolvente orgánico miscible con agua a una dispersión acuosa de las partículas núcleo-vaina de la invención,
b) adición de una solución de por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable de la invención en un disolvente orgánico miscible con agua y
50 c) separación del agua y del disolvente orgánico miscible con agua.

- En el sentido de la presente invención, los disolventes orgánicos miscibles con agua apropiados son por ejemplo los alcoholes, p.ej. el metanol, etanol, isopropanol, propanol, tert-butanol, sec-butanol, isobutanol o glicol. Otros disolventes orgánicos miscibles con agua ventajosos son los éteres, p.ej. el THF, el 1,2-dimetoxietano, dietilenglicol o dioxano.

Un disolvente orgánico miscible con agua especialmente apropiado es el THF.

- 60 Se entienden también por el término "disolvente orgánico miscible con agua" las mezclas de diversos disolventes orgánicos miscibles con agua.

La separación ya mencionada del agua y del disolvente orgánico miscible en agua del paso c) del procedimiento se realiza con preferencia en el evaporador rotatorio o rotavapor a presión reducida.

- 65 Durante la producción de la composición polimerizable por el procedimiento antes descrito no tiene lugar ninguna separación macroscópica de fases de diversos disolventes no miscibles. Por este motivo se puede prescindir del

paso de separación de una fase que se tiene que realizar en el procedimiento convencional, en el que por lo general se tienen que separar disolventes orgánicos no miscibles con agua, a menudo nocivos para el medio ambiente, como es la metilisobutilcetona.

- 5 Otro objeto de la presente invención es el producto de polimerización de la composición polimerizable de la invención.

La polimerización del compuesto polimerizable de benzoxazina o de la mezcla de diversos compuestos polimerizables de benzoxazina puede realizarse a una temperatura elevada por un mecanismo de autoiniciación (polimerización térmica) o por adición de iniciadores catiónicos.

10 Son iniciadores catiónicos apropiados por ejemplo los ácidos de Lewis u otros iniciadores catiónicos, por ejemplo los halogenuros metálicos, los reactivos organometálicos, por ejemplo las metaloporfirinas, el tosilato de metilo, el triflato de metilo o los ácidos trifluorsulfónicos. Pueden utilizarse también reactivos básicos para iniciar la polimerización del compuesto de benzoxazina polimerizable o de la mezcla de diversos compuestos polimerizables de benzoxazina. Los reactivos básicos apropiados pueden elegirse por ejemplo entre el imidazol y los derivados de imidazol.

15 La polimerización térmica de la composición polimerizable de la invención se lleva a cabo con preferencia a una temperatura entre 150 y 300°C, en especial a una temperatura entre 160 y 220°C. Gracias al uso de los iniciadores y/o reactivos mencionados, la temperatura de la polimerización puede situarse también en valores más bajo.

20 En una forma preferida de ejecución de la invención, el producto de polimerización de la invención consta de una capa o de un haz de fibras, dichas fibras se tratan con la composición polimerizable de la invención antes de la reticulación (polimerización). Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es un procedimiento de fabricación de un producto de polimerización de la composición polimerizable de la invención, dicha composición contiene una capa o un haz de fibras y las fibras se tratan con la composición polimerizable de la invención antes de su reticulación.

25 El procedimiento de la invención consta de los pasos siguientes:

- 30 a) aportación de una capa o de un haz de fibras;
b) aportación de la composición polimerizable de la invención;
c) generación de un sistema mixto por tratamiento de una capa o de un haz de fibras con la composición polimerizable de la invención;
35 d) eventualmente eliminación de la cantidad en exceso de la composición polimerizable del sistema mixto,

dicho producto de polimerización se obtiene sometiendo el sistema mixto a una temperatura y una presión elevadas.

40 Las fibras mencionadas se eligen con preferencia entre las fibras de vidrio, las fibras de carbono, las fibras de aramida, las fibras de boro, las fibras de óxido de aluminio, las fibras de carburo de silicio. Pueden utilizarse dos o más de estas fibras en forma de mezcla. Para fabricar un producto de poco peso y gran conservación es especialmente preferido el uso de fibras de carbono.

45 En el sentido de la presente invención, la capa o el haz de fibras no tienen que adoptar una forma o disposición determinada, sino que pueden utilizarse p.ej. fibras largas, tendidas en paralelo en una misma dirección, hilos de estopa, tejidos (telas), esteraz, tejidos de punto, pasamanos.

50 Los sistemas mixtos en forma de materiales mixtos reforzados con fibras, fabricados por el procedimiento mencionado, en especial en forma de materiales preimpregnados (prepregs) o de estopa preimpregnada (towpregs) pueden utilizarse por su poco peso y por su gran solidez estructural por ejemplo para la fabricación de aviones o de automóviles.

Otro objeto de la presente invención es un adhesivo, material de estanqueidad o recubrimiento, que contenga la composición polimerizable de la invención.

55 Es también objeto de la presente invención el uso de las partículas núcleo-vaina de la invención para mejorar la resistencia al impacto de un producto de polimerización, que contienen en forma polimerizada por lo menos uno de los compuestos de benzoxazina polimerizables descritos previamente.

60 Los compuestos de N-alquil- o N-alquénil-benzoxazina son especialmente preferidos, porque las partículas núcleo-vaina de la invención permiten una gran facilidad de formulación y tienen una buena compatibilidad con los compuestos de benzoxazina mencionados.

65 Las partículas núcleo-vaina de la invención están repartidos en los productos de polimerización, en especial de los compuestos de N-alquil- o N-alquénil-benzoxazina, en un modo en lo esencial homogéneo y muestran muy poca

tendencia a la coagulación. De este modo se logra una modificación especialmente eficaz de la resistencia al impacto de las benzoxazinas mencionadas.

Ejemplos de ejecución

1. Obtención de las partículas núcleo-vaina

1.1 Obtención de los núcleos

Reactivos empleados:

acrilato de butilo: Acros 99%, CAS 141-32-2
 laurilsulfato amónico: Disponil ALS 33, al 33% en agua, de Cognis
 diacrilato de tripropilenglicol: Laromer TPGDA, BASF SE
 peroxodisulfato potásico: de Merck

En un vaso de precipitados se homogeneiza con agitación rápida una mezcla de 0,92 g de Disponil ALS 33 en 241 g de agua. A esta mezcla se le añade una mezcla de 60,20 g de acrilato de butilo y 0,061 g de diacrilato de tripropilenglicol en 4,02 g de agua y se homogeneiza la mezcla resultante por agitación vigorosa. Se trata la mezcla homogeneizada con un microfluidificador de la empresa Microfluidics con 4 veces 8000 psi para preparar la miniemulsión. Se hace burbujear a través de la mezcla resultante una corriente de N₂ a temperatura ambiente durante 25 min. A continuación se calienta a 75°C y se añaden 0,063 g de peroxodisulfato potásico en 2,21 g de agua. Después de agitar a temperatura ambiente durante 4,5 h la reacción ha finalizado, se enfría la mezcla reaccionante a 40°C y se filtra, separando todas las partículas que tienen un tamaño > 80 µm.

El contenido de sólidos determinado por gravimetría de la solución resultante es del 13,4 %. Por dispersión dinámica de la luz, realizada en un aparato Microtrac UPA 250, se determina el tamaño medio de partícula (promedio volumétrico D 50) de los núcleos obtenidos, que es de 115 nm.

1.2 Obtención de las partículas núcleo-vaina

1.2.1 Obtención de las partículas núcleo-vaina nº 1

Reactivos empleados:

producto de reacción 1.1
 metacrilato de bencilo: Acros 96%, CAS 2495-37-6
 diacrilato de tripropilenglicol: Laromer TPGDA, BASF SE
 peroxodisulfato amónico: de Merck

A 200 g del producto de reacción 1.1 se les añaden a temperatura ambiente 25,3 g de metacrilato de bencilo y 0,7 g de diacrilato de tripropilenglicol. En atmósfera de N₂ se agita a temperatura ambiente durante 20 h. A continuación se calienta la mezcla reaccionante a 55°C y se le añaden 0,8 g de peroxodisulfato amónico. Se agita a 65°C durante 30 min, dándose la reacción por finalizada, se enfría la mezcla reaccionante a 40°C y se filtra, separándose todas las partículas que tienen un tamaño > 80 µm.

Por dispersión dinámica de la luz, realizada en un aparato Microtrac UPA 250, se determina el tamaño medio de partícula (promedio volumétrico D 50) de las partículas núcleo-vaina nº 1 obtenidas, que es de 544 nm.

1.2.2 Obtención de las partículas núcleo-vaina nº 2

Reactivos empleados:

producto de reacción 1.1
 metacrilato de bencilo: Acros 96%, CAS 2495-37-6
 estireno: Acros 99%, CAS 100-42-5
 diacrilato de tripropilenglicol: Laromer TPGDA, BASF SE
 peroxodisulfato amónico: de Merck

A 140 g del producto de reacción 1.1 se les añaden a temperatura ambiente 15,0 g de metacrilato de bencilo y 0,5 g de diacrilato de tripropilenglicol. En atmósfera de N₂ se agita a temperatura ambiente durante 20 h. A continuación se calienta la mezcla reaccionante a 55°C y se le añaden 0,6 g de peroxodisulfato amónico. Se agita a 65°C durante 30 min, dándose la reacción por finalizada, se enfría la mezcla reaccionante a 40°C y se filtra, separándose todas las partículas que tienen un tamaño > 80 µm.

Por dispersión dinámica de la luz, realizada en un aparato Microtrac UPA 250, se determina el tamaño medio de partícula (promedio volumétrico D 50) de las partículas núcleo-vaina nº 2 obtenidas, que es de 525 nm.

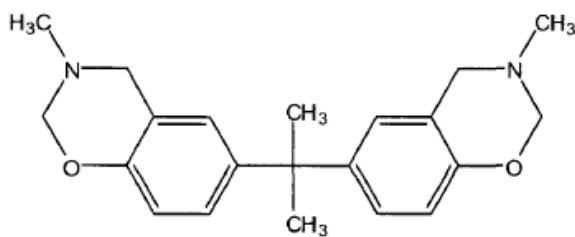
1.3 Preparación de la composición polimerizable

Para preparar la composición polimerizable, a las soluciones acuosas de las partículas núcleo-vaina obtenidas en 1.2 se les añade el THF, de modo que se forme con preferencia una mezcla de agua:THF entre 1:1 y 1:4. A continuación se añade con agitación por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable. A presión reducida se elimina todos los componentes volátiles de la mezcla resultante (p.ej. agua) y después se desgasifica. Durante la preparación de la composición polimerizable por el procedimiento recién descrito no se produce ninguna separación macroscópica de fases de disolventes diferentes no miscibles. Por ello puede prescindirse del paso de separación de una fase que tiene que realizarse en el procedimiento convencional, en el que por lo general tienen que separarse los disolventes orgánicos no miscibles con agua, a menudo nocivos para el medio ambiente, por ejemplo la metilisobutilcetona (véase por ejemplo EP 1623533 A1).

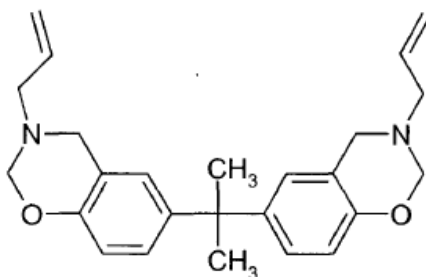
El procedimiento de preparación descrito es, pues, ventajoso sobre todo desde los puntos de vista de la eficacia y de la protección del medio ambiente.

Para la preparación de la composición polimerizable se elige la cantidad de la solución acuosa de las partículas núcleo-vaina en cuestión de tal manera que se obtenga la porción deseada de partículas núcleo-vaina en la composición polimerizable, una vez eliminados todos los componentes volátiles.

Como compuestos de benzoxazina polimerizables se emplean los siguientes compuestos N-alquil-benzoxazina y N-alquenil-benzoxazina:



(Box-alkilo)



(Box-alquenilo)

Según el procedimiento recién descrito se preparan las composiciones polimerizables que se recogen en la tabla 1.

Tabla 1: composiciones polimerizables, que contienen compuestos de benzoxazina y partículas núcleo-vaina

composición % en peso	Box-alkilo	Box-alquenilo	partículas núcleo-vaina nº 1	partículas núcleo-vaina nº 2
muestra 1 (referencia)	100	-	-	-
muestra 2	95	-	5	-
muestra 3 (referencia)	-	100	-	-
muestra 4	-	95	-	5

1.4 Datos mecánicos de la composición polimerizable reticulada

Las composiciones polimerizables se reticulan térmicamente en la estufa a 180°C durante 3 h con circulación de aire, formándose artículos moldeados. A continuación se sacan las probetas de los moldes y se enfrían a temperatura ambiente.

Las muestras o probetas se caracterizan con los siguientes métodos analíticos.

Las temperaturas de transición vítrea se determinan por termoanálisis dinámico-mecánico (DMTA) de las probetas que tienen las medidas siguientes: 35 mm x 10 mm x 3,2 mm. Para ello se calientan las probetas de 25°C hasta una temperatura final de 205°C aumentando la temperatura a razón de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea se obtiene en cada caso a partir del valor máximo del diagrama del módulo de pérdida frente a la temperatura.

La resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad en flexión (módulo de flexión) se determinan con arreglo a la norma ASTM 0790, empleando para ello en cada caso una probeta que tiene las dimensiones siguientes: 90 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, abertura (span) = 50,8 mm y velocidad = 1,27 mm/min.

El factor crítico de intensidad de tensión L1c se determina con arreglo a la norma ASTM 05045-96 empleando el llamado "single etch notch bending" (SENB), empleando en cada caso una probeta que tiene las dimensiones siguientes: 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm.

Los datos mecánicos de las composiciones polimerizables reticuladas se recogen en la siguiente tabla 2.

Tabla 2: Datos mecánicos de las composiciones polimerizables

probeta →	1 (ref.)	2	3 (ref.)	4
datos ↓				
Tg DMTA (E') [°C]	187	178	190	197
resistencia flexión [MPa]	100	100	85	100
módulo en flexión [MPa]	4200	4125	3675	3615
K1c [MPa m ^{0,5}]	0,85	1,02	0,61	0,70

Los datos mecánicos de las composiciones polimerizables reticuladas indican que tanto en el caso de las N-alquil-benzoxazinas como de las N-alquenil-benzoxazinas se puede lograr una modificación eficaz de la resistencia al impacto empleando las partículas núcleo-vaina de la invención. Es digno de mención que la temperatura de transición vítrea, la resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad en flexión de las composiciones reticuladas permanece casi constante.

No se logra una modificación de la resistencia al impacto similar cuando se emplean partículas núcleo-vaina en las que la vaina, en especial la capa más externa de la vaina, no contiene por lo menos un (co)polímero que esté formado por lo menos por un monómero etilénicamente insaturado, que contenga por lo menos un grupo aromático.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable, que contiene:

a) por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable y
b) partículas núcleo-vaina, cuyo núcleo contiene por lo menos un (co)polímero de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) y cuya vaina contiene por lo menos un (co)polímero reticulado de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), dicho monómero etilénicamente insaturado (B) tiene por lo menos un grupo aromático.

2. Composición polimerizable según la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto de benzoxazina se elige entre compuestos de N-alquil- o N-alquénil-benzoxazina y sus mezclas.

3. Composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 2, caracterizado porque el monómero etilénicamente insaturado (A) se elige entre monómeros etilénicamente monoinsaturados.

4. Composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque el núcleo de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero, que se obtiene por polimerización en miniemulsión iniciada por radicales de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) eventualmente en presencia de un reticulante.

5. Composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque el monómero etilénicamente insaturado (B) se elige entre compuestos vinilo aromático o entre ésteres aromáticos de ácidos (met)acrílicos.

6. Composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizada porque la vaina de las partículas núcleo-vaina contiene por lo menos un (co)polímero reticulado, que se obtiene por polimerización de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (B), que tiene un grupo aromático, en presencia de por lo menos un reticulante.

7. Composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizada porque el núcleo y/o la vaina de las partículas núcleo-vaina constan de más de una capa.

8. Composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizada porque la porción de los núcleos se sitúa entre el 50 y el 95 % en peso y la porción de las vainas se sitúa entre el 5 y el 50 % en peso, porcentajes referidos en cada caso a la cantidad total de las partículas núcleo-vaina.

9. Composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizada porque la composición polimerizable contiene las partículas núcleo-vaina en cantidades del 0,001 al 20 % en peso, con preferencia del 1 al 15 % en peso y con preferencia muy especial del 5 al 10 % en peso, porcentajes referidos en cada caso a la cantidad total de la composición polimerizable.

10. Procedimiento para la fabricación de una composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9, que consta de los pasos siguientes:

a) adición de un disolvente orgánico miscible con agua a una dispersión acuosa de las partículas núcleo-vaina,
b) adición de una solución de por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable en un disolvente orgánico miscible con agua y
c) separación del agua y del disolvente orgánico miscible con agua.

11. Producto de polimerización de la composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9.

12. Producto de polimerización según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho producto de polimerización contiene una capa o un haz de fibras, dichas fibras se tratan con una composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9 antes de la reticulación de esta.

13. Procedimiento para la fabricación de un producto de polimerización según la reivindicación 12, que consta de los pasos siguientes:

a) aportación de una capa o de un haz de fibras;
b) aportación de la composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9;
c) generación de un sistema mixto por tratamiento de una capa o de un haz de fibras con la composición polimerizable;
d) eventualmente eliminación de la cantidad en exceso de la composición polimerizable del sistema mixto,

dicho producto de polimerización se obtiene sometiendo el sistema mixto a una temperatura y una presión elevadas.

14. Adhesivo, material de estanqueidad o recubrimiento, que contiene una composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9.

5

15. Uso de partículas núcleo-vaina, que son parte integrante de una composición polimerizable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9 para modificar la resistencia al impacto de un producto de polimerización, que contiene por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable en forma polimerizada.