

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 859**

51 Int. Cl.:
C08G 61/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09780234 .2**
96 Fecha de presentación: **07.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2297222**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2011**

54 Título: **COMPOSICIÓN POLIMERIZABLE QUE CONTIENE PARTÍCULAS INORGÁNICAS CON VAINA ORGÁNICA.**

30 Prioridad:
07.07.2008 DE 102008031555

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.02.2012

73 Titular/es:
**Henkel AG & Co. KGaA
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:
**KREILING, Stefan;
TADEN, Andreas y
SCHÖNFELD, Rainer**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 373 859 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 que contiene partículas inorgánicas con vaina orgánica

- 5 La presente invención se refiere a una composición polimerizable, que contiene por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable y nanopartículas inorgánicas, dichas nanopartículas inorgánicas presentan una vaina orgánica. La vaina orgánica contiene polímeros obtenidos a partir de monómeros con insaturaciones etilénicas y por lo menos uno de estos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo aromático o por lo menos un grupo pirrolidona. Otros objetos de la presente invención son adhesivos, juntas de estanqueidad o materiales de recubrimiento, que contienen la composición polimerizable de la invención, así como los productos de polimerización de dichas composiciones. La presente invención se refiere además a un procedimiento de obtención de productos de polimerización de la composición de la invención, dichos productos de polimerización envuelven una capa o un haz de fibras.
- 10
- 15 Los sistemas basados en resinas epoxi se están empleando con éxito desde hace mucho tiempo para la industria aeronáutica, automovilística y eléctrica como adhesivos, juntas de estanqueidad o para el recubrimiento de superficies o como sistemas de resina que se combinan con una serie de materiales diversos para fabricar materiales compuestos.
- 20 Los sistemas de resinas basados en la benzoxazina disponen en general de una temperatura de transición vítrea elevada y una gran resistencia mecánica. Dichos materiales se caracterizan además por tener buenas propiedades eléctricas y buena resistencia a la llama. Se considera un inconveniente que estos materiales sean en general muy frágiles y, por ello, tienen que modificarse para muchas aplicaciones para que tengan una mayor resistencia al impacto.
- 25 Los sistemas de resinas basados en la benzoxazina de mejor resistencia al impacto ya son conocidos por el estado de la técnica. Por ejemplo, en la patente US 7157509 se describen composiciones basadas en benzoxazina reticulables térmicamente, que contienen copolímeros de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno como modificador (intensificador) de la resistencia al impacto, dicho copolímero posee un grupo amino secundario terminal.
- 30 Además, en la solicitud de patente internacional WO 2007/064801 se describe una composición reticulable, que contiene sistemas de resina basados en la benzoxazina y determinados aductos como intensificadores de tenacidad (toughener). Los aductos mencionados se obtienen en dos pasos. En un primer paso se realiza la reacción de un primer compuesto que contiene grupos hidroxilo con un compuesto que contiene grupos isocianato y un compuesto fenólico; y en un segundo paso se hace reaccionar a continuación el producto de reacción con compuestos que contienen grupos epoxi, con lo cual se forma dicho aducto.
- 35 Otra propuesta para mejorar la resistencia al impacto de los sistemas resínicos se basa en el uso de partículas inorgánicas. Hasta el presente se han utilizado con gran éxito como intensificadores de tenacidad por ejemplo partículas inorgánicas en sistemas de resina basados en epoxi.
- 40 Por el documento DE 10 2006 042 796 A1 se conocen adhesivos y juntas de estanqueidad de base epoxi, que contienen del 5 al 30 % en peso de partículas inorgánicas, cuya superficie se recubre por reacción con moléculas orgánicas. Para ello se eligen moléculas orgánicas que llevan por lo menos dos grupos funcionales en posición terminal, cada grupo funcional contiene por lo menos un heteroátomo con por lo menos un par de electrones libres.
- 45 En el documento EP 1 715 003 A1 se describen composiciones de adhesivo monocomponente, reticulable por calor, que contienen a) por lo menos una resina epoxi líquida a temperatura ambiente basada en éteres de diglicidilo del bisfenol A, b) por lo menos un copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea menor o igual a -30°C y grupos reactivos con los epoxi, c) por lo menos un reticulante y/o acelerante activable por calor y d) por lo menos un sol de dióxido de silicio modificado con un organosilano. Este último es con preferencia un silano modificado con grupos funcionales epoxi.
- 50 En WO 2004/111136 A1 se describe un polvo de óxido de cinc dividido en nanopartículas, redispersable, y un procedimiento para su obtención, las partículas de óxido de cinc tienen un recubrimiento de un ácido alquilenotercarboxílico, cuyas moléculas contienen un doble enlace carbono-carbono.
- 55 En EP 1469 020 A1 se describe un granulado, que contiene partículas de tipo núcleo-vaina, cuyo núcleo está formado por un material inorgánico y cuya vaina está formada por un poli(acrilato), con preferencia un poli(acrilato de etilo), poli(acrilato de butilo), poli(metacrilato de metilo) y/o un copolímero de los mismos. Según este documento es importante que haya diferencia entre el índice de refracción del material del núcleo y el material de la vaina. Estas partículas se emplean en especial por sus efectos ópticos, por ejemplo en artículos moldeados o en láminas.
- 60 En WO 2006/053640 se describen métodos de obtención de partículas de tipo núcleo-vaina, que pueden procesarse por métodos industriales y/o tienen propiedades ópticas optimizadas. Para ello se recubre un núcleo sólido con una
- 65

vaina de copolímero, que, como unidades monoméricas, contiene por lo menos un acrilato de alquilo C₄-C₈ y por lo menos un metacrilato de alquilo C₄-C₈ o un metacrilato de alquil-arilo.

5 Las partículas de tipo núcleo-vaina son también conocidas en los sistemas de resina basados en la benzoxazina. Por ejemplo en WO 2008/060545 A1 se describe en general la combinación de sistema resínicos basados en la benzoxazina y partículas de tipo núcleo-vaina, dichas partículas de tipo núcleo-vaina aportan una mejora de la resistencia al impacto y de la resistencia a la compresión del sistema resínico.

10 Prescindiendo del estado de la técnica, sigue habiendo demanda de intensificadores de tenacidad nuevos y ventajosos para sistemas de resina basados en la benzoxazina, que puedan formularse con facilidad y tengan buena compatibilidad con la matriz de benzoxazina.

15 De modo sorprendente, ahora se ha encontrado que una composición basada en la benzoxazina puede modificarse con una mejora eficaz de la resistencia al impacto con determinados intensificadores de tenacidad en forma de partículas inorgánicas, cuya superficie se ha modificado con una vaina orgánica, dichas partículas inorgánicas se formulan fácilmente, tienen buena compatibilidad con la matriz de benzoxazina y al mismo tiempo presentan poca tendencia a la coagulación.

20 Es, pues, objeto de la presente invención una composición polimerizable, que contiene por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable y partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica está formada por polímeros, que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de dichos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo aromático y/o por lo menos un grupo pirrolidona.

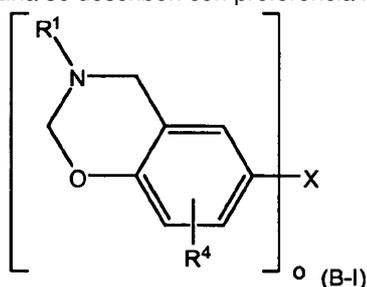
25 La composición polimerizable de la presente invención es idónea en especial para la fabricación de adhesivos, juntas de estanqueidad o recubrimientos, también para la fabricación de materiales compuestos, formado por una capa o un haz de fibras, por ejemplo fibras de carbono.

30 Son, pues, igualmente objeto de la presente invención los adhesivos, juntas de estanqueidad o recubrimientos, que contienen la composición polimerizable de la invención, así como el producto de polimerización de la composición de la invención y su obtención, dicho producto de polimerización envuelve una capa o un haz de fibras, por ejemplo fibras de carbono.

35 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 tener 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.

40 A continuación se indican algunos compuestos polimerizables de benzoxazina, que contienen como máximo cuatro grupos benzoxazina.

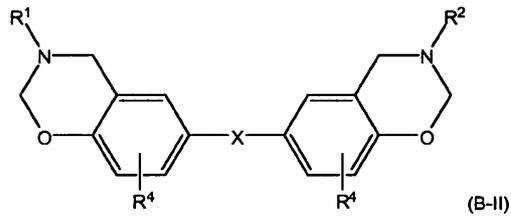
Los compuestos apropiados de benzoxazina se describen con preferencia mediante la fórmula (B-I),



45 en la que "o" es un número entero entre 1 y 4, X se elige entre el grupo formado por alquilo (cuando o = 1), alquilenilo (cuando o = de 2 a 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, alquenilo y arilo 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 una estructura de naftoxazina.

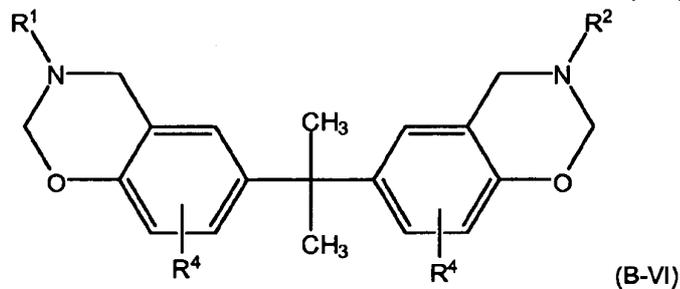
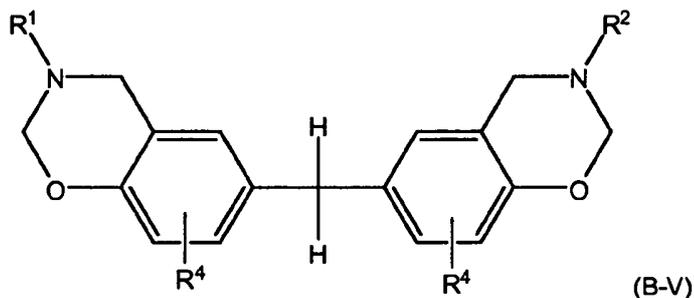
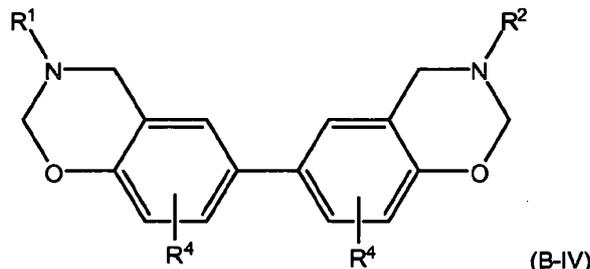
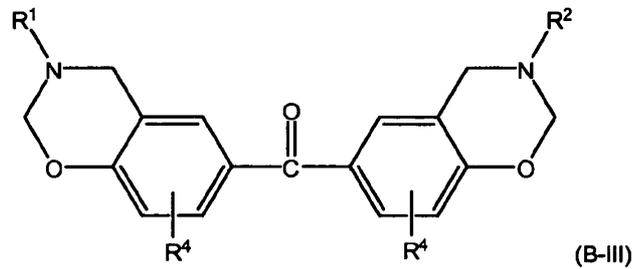
50

Las estructuras especialmente preferidas de la fórmula (B-I) se representan con la fórmula (B-II),



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

10 Los compuestos preferidos de benzoxazina de la fórmula (B-II) son por ejemplo las benzoxazinas de las fórmulas de (B-III) a (B-VI),

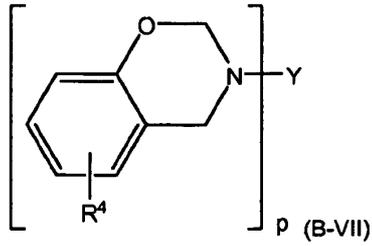


15

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

20

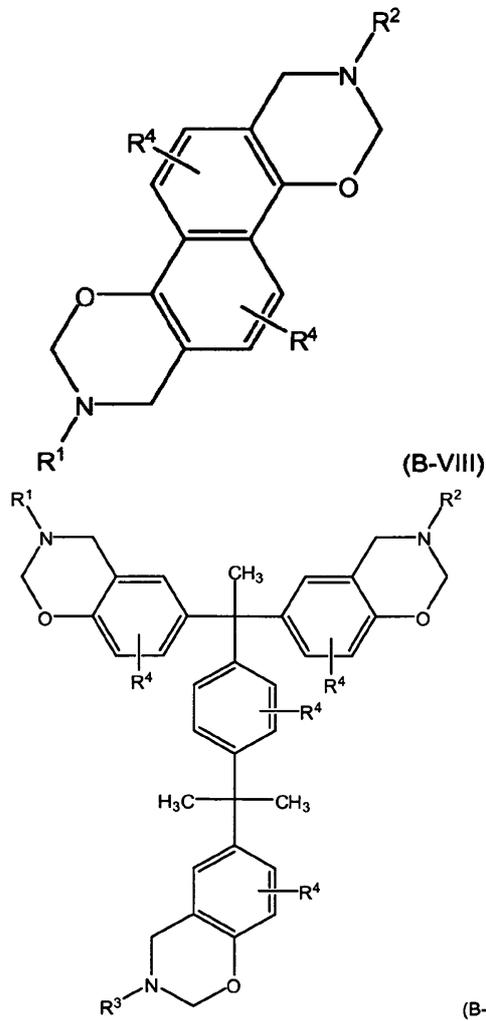
Son también compuestos preferidos de benzoxazina los compuestos de la fórmula general (B-VII),

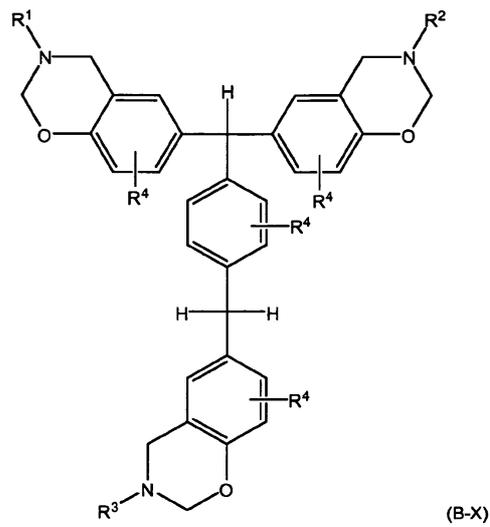


5 en la que $p = 2$ e Y se elige entre el grupo formado por bifenilo, difenilmetano, difenilisopropano, sulfuro de difenilo, sulfóxido de difenilo, difenilsulfona, difenilcetona y R^4 se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno, o R^4 es un resto divalente, que convierte la estructura de la benzoxazina en una estructura de naftoxazina.

Son también compuestos preferidos de benzoxazina los compuestos de las fórmulas generales de (B-VIII) a (B-X),

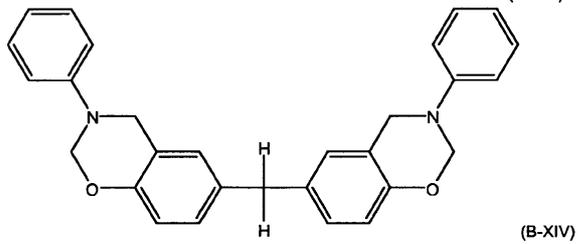
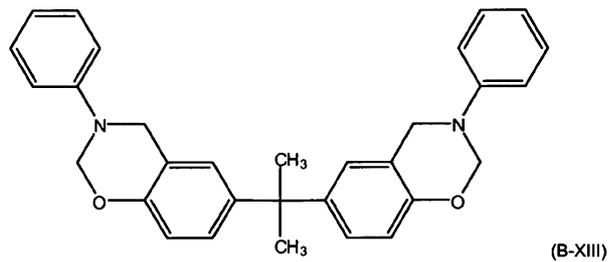
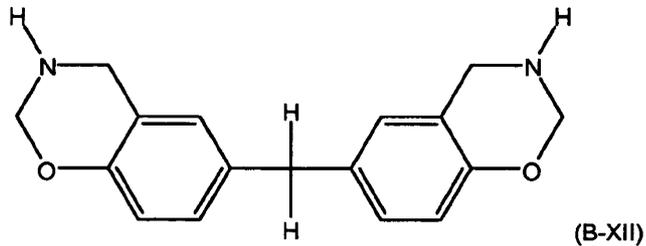
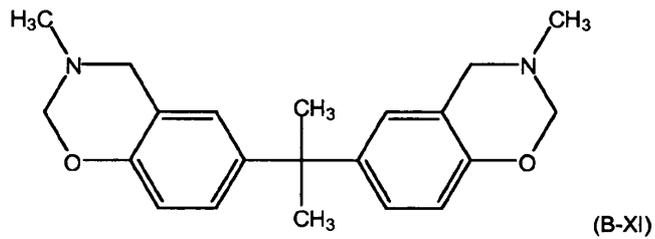
10

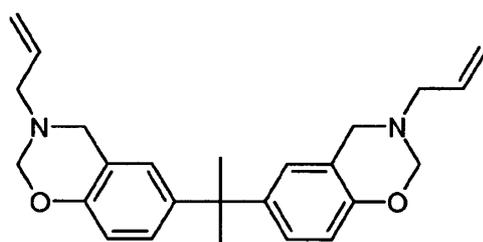




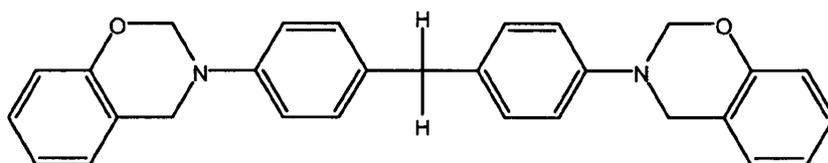
en las que R¹, R² y R⁴ tienen los significados definidos previamente y R³ tiene el significado de R¹ o R².

5 Los compuestos de benzoxazina idóneos en el sentido de la presente invención son los compuestos siguientes:

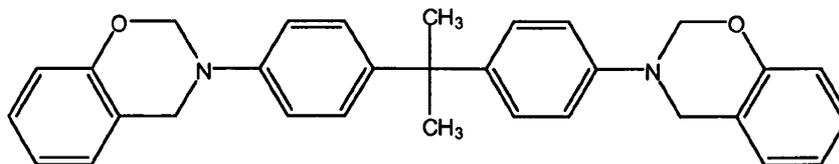




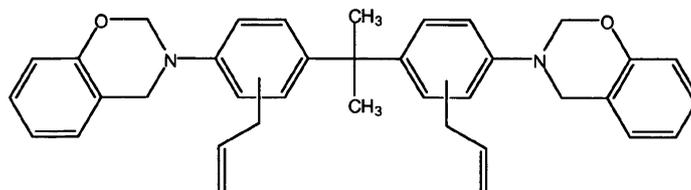
(B-XIVa)



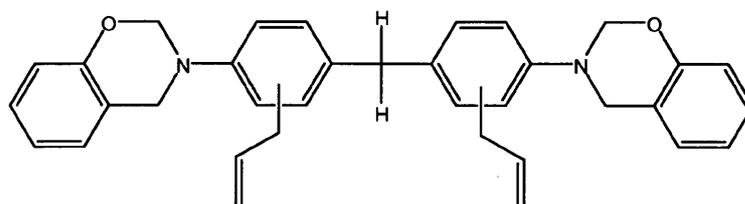
(B-XV)



(B-XVI)



(B-XVII)



(B-XVIII)

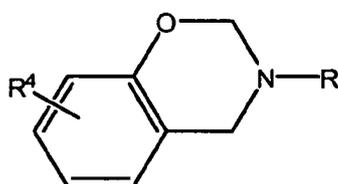
5

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

10

A modo de ejemplo, los compuestos de benzoxazina monofuncionales pueden representarse mediante la fórmula general (XIX),

15



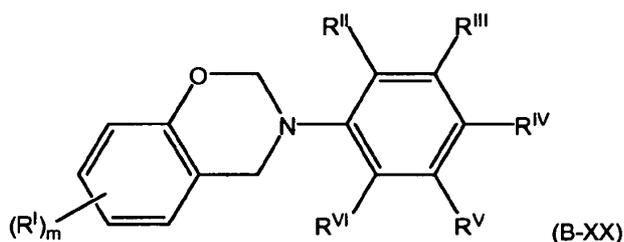
(B-XIX)

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 los grupos mencionados puede estar 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 la benzoxazina en una estructura de naftoxazina.

20

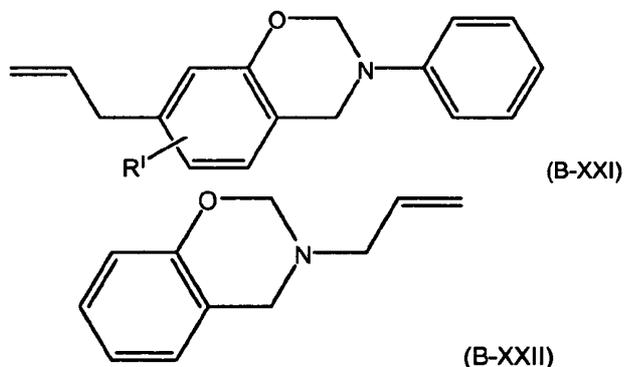
Los compuestos de benzoxazina monofuncionales preferidos se describen por ejemplo con la fórmula general (B-XX),

25



5 en la que R¹ se elige entre el grupo formado por alquilo y alquenilo, cada uno de los grupos mencionados puede estar 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 grupos alquilo o alquenilo puede estar opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o varios O, N, S, C=O, COO, o NHC=O o uno o varios grupos arilo.

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



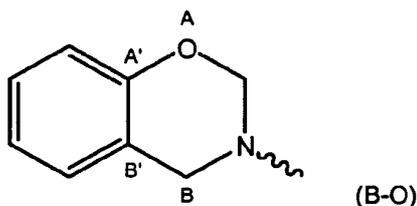
15 en los que R¹ tiene el significado definido anteriormente.

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

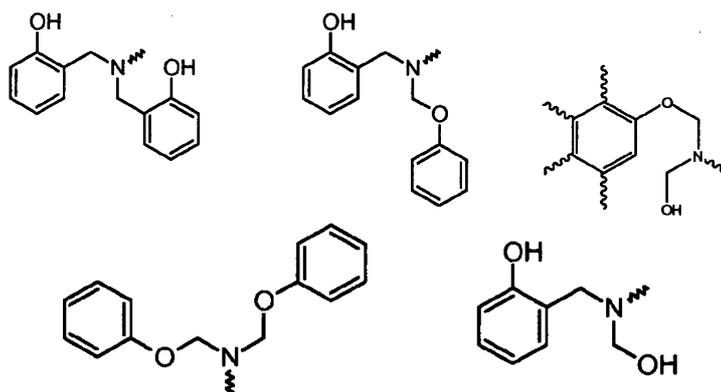
20 Con independencia de ello, los compuestos de benzoxazina de la presente invención pueden obtenerse también por reacción de un compuesto fenólico, por ejemplo el bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o tiofenol, con un aldehído, por ejemplo el formaldehído, en presencia de una alquil- o arilamina primaria.

25 Los procedimientos idóneos de obtención se han descrito por ejemplo en la patente US 5543516, en especial en los ejemplos de 1 a 19, en las columnas de 10 a 14, en ellos y en función de la concentración, reactividad y temperatura, las correspondientes reacciones pueden durar entre unos minutos y unas horas. Otras posibilidades de obtención de los compuestos de benzoxazina de la presente invención pueden consultarse en las patentes US 4607091, 5021484 y 5200452.

30 Cada uno de los compuestos de benzoxazina de la invención antes descritos puede incluir también estructuras cíclicas parcialmente abiertas, dichas estructuras cíclicas abiertas pueden obtenerse con preferencia por la rotura formal del enlace covalente entre A y A' o entre B y B' (ver fórmula B-O).



35 Otros ejemplos de compuestos de benzoxazina de anillo abierto se representan a continuación:



5 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.

10 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 diversos compuestos 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.

15 La composición polimerizable de la invención contiene además como componentes adicionales las partículas orgánicas antes citadas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica contiene polímeros, que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de estos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo aromático y/o por lo menos un grupo pirrolidona.

20 Se entiende por vaina orgánica en el sentido de la presente invención la modificación de la superficie de las partículas inorgánicas con determinados polímeros, dicha vaina orgánica está fijada sobre las partículas inorgánicas con preferencia con enlace covalente.

25 En el contexto de la presente invención, el término "monómero con insaturaciones etilénicas" indica aquellos monómeros, provistos por lo menos de un doble enlace carbono-carbono polimerizable, dicho doble enlace puede estar presente en forma mono-, di-, tri- o tetra-sustituida.

30 En el contexto de la presente invención se denomina un monómero etilénicamente insaturado, que contiene por lo menos un grupo aromático, en forma de monómero aromático etilénicamente insaturado.

35 En una forma preferida de ejecución de la invención, el monómero aromático etilénicamente insaturado se elige entre monómeros que tienen una sola insaturación etilénica y que incluyen un grupo aromático.

40 En el sentido de la presente invención se entiende por monómeros que tienen una sola insaturación etilénica aquellos monómeros que contienen solamente un doble enlace carbono-carbono.

45 En el contexto de la presente invención se entiende por monómero con insaturaciones etilénicas, que contiene por lo menos un grupo pirrolidona, con preferencia especial la N-vinilpirrolidona.

Los monómeros aromáticos etilénicamente insaturados preferidos se eligen con preferencia entre el grupo formado por compuestos vinil-aromáticos y los ésteres aromáticos de los ácidos (met)acrílicos.

50 Con el término "ácido (met)acrílico" se emplean en el contexto de la presente invención no solo los ácidos acrílicos, sino también los ácidos metacrílicos.

Los ésteres aromáticos de los ácidos (met)acrílicos incluyen con preferencia los restos aromáticos o heteroaromáticos, dichos restos aromáticos o heteroaromáticos contienen de 5 a 10 átomos de carbono, en especial 6 átomos de carbono, los restos mencionados forman parte en cada caso del alcohol, que se emplea para la reacción de esterificación con ácidos acrílicos o ácidos metacrílicos para obtener el (met)acrilato. Un alcohol especialmente preferido en este contexto es el alcohol bencílico.

En general, el resto aromático o heteroaromático puede estar unido directamente a un átomo de oxígeno (-O-) del grupo éster (-C(=O)-O-). Con independencia de ello es también posible que el resto aromático o heteroaromático esté unido mediante un grupo de engarce divalente, que contenga de 1 a 8 átomos de carbono, con el átomo de oxígeno (-O-) del grupo éster (-C(=O)-O-).

En el supuesto de que sea posible, los átomos de carbono del grupo de engarce divalente pueden estar unidos entre sí no solo por enlaces covalentes, sino también por heteroátomos divalentes, elegidos por ejemplo entre oxígeno y/o azufre.

5 Los compuestos vinil-aromáticos preferidos contienen 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.

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

15 En una forma preferida de ejecución de la invención, los polímeros de la vaina orgánica son homopolímeros de monómeros aromáticos etilénicamente insaturados, en especial homopolímeros de monómeros aromáticos provistos de una insaturación etilénica, en especial homopolímeros por lo menos de un compuesto vinil-aromático o de ésteres aromáticos de ácidos (met)acrílicos. Los polímeros muy especialmente preferidos de la vaina son homopolímeros de estireno o (met)acrilato de bencilo.

20 En otra forma preferida de ejecución de la invención, los polímeros de la vaina orgánica con copolímeros por lo menos de dos monómeros aromáticos etilénicamente insaturados, en especial copolímeros por lo menos de dos monómeros aromáticos provistos de una insaturación etilénica. Son copolímeros de vaina especialmente preferidos los copolímeros de estireno y (met)acrilato de bencilo, en los que la proporción ponderal entre el estireno y el (met)acrilato de bencilo se sitúa con preferencia entre 1:1 y 1:50, en especial entre 1:2 y 1:5.

25 En una forma también preferida de ejecución de la composición polimerizable de la invención, los polímeros de la vaina orgánica son copolímeros de por lo menos un monómero aromático etilénicamente insaturado y por lo menos un monómero no aromático etilénicamente insaturado.

30 Son ejemplos de monómeros no aromáticos etilénicamente insaturados los compuestos mencionados a continuación:

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

40 (ii) los monómeros, que contienen por lo menos un grupo hidroxilo 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. Los ésteres de hidroxialquilo idóneos son por ejemplo los ésteres de 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo, 3-hidroxi-propilo, 3-hidroxi-butilo, 4-hidroxi-butilo del ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido etacrílico; los ésteres de alcoholes etilénicamente insaturados, p.ej. el éster de alilo; los productos de reacción de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con ésteres de glicidilo de ácido monocarboxílicos ramificados en posición alfa, que tienen de 5 a 18 átomos de carbono;

45 (iii) los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa, que tienen de 5 a 18 átomos de carbono, por ejemplo los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos del nombre comercial ácido versático[®];

50 (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 dicitropentadieno;

55 (v) las 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-dipropil-(met)acrilamida, N-butil-(met)acrilamida, N,N-dibutil-(met)acrilamida y/o N,N-ciclohexil-metil-(met)acrilamida;

60 (vi) monómeros, que incluyen 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 acrilonitrilo o metacrilonitrilo;

(viii) los compuestos vinílicos, por ejemplo los elegidos entre el grupo formado por los halogenuros de vinilo, por ejemplo el cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, dicloruro de vinilideno, difluoruro de vinilideno; vinilamidas, ésteres de

vinilo, por ejemplo los éteres de n-propilvinilo, los éteres de isopropilvinilo, los éteres de n-butilvinilo, los éteres de isobutilvinilo, o los éteres de vinilciclohexilo, y los ésteres de vinilo, por ejemplo el acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo; y

5 (ix) los compuestos alílicos, elegidos entre el grupo formado por los éteres de alilo y los ésteres de alilo, por ejemplo el éter de propilalilo, el éter de butilalilo, el acetato de alilo y el propionato de alilo.

Los monómeros no aromáticos etilénicamente insaturados especialmente preferidos son los ésteres de C₂ a C₈ no aromáticos de ácidos metacrílicos, por ejemplo, (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.

Es preferido que los polímeros de la vaina orgánica, que son copolímeros de por lo menos un monómero aromático etilénicamente insaturado y por lo menos un monómero no aromático etilénicamente insaturado, contengan por lo menos hasta un 20 % en peso, por lo menos hasta un 40 % en peso, por lo menos hasta un 60 % en peso, por lo menos hasta un 80 % en peso, por lo menos hasta un 95 % en peso o en especial por lo menos hasta un 95 % en peso de monómeros aromáticos etilénicamente insaturados.

En el contexto de la presente invención, como monómero con insaturaciones etilénicas, que contiene por lo menos un grupo pirrolidona, se entiende con preferencia especial la N-vinilpirrolidona.

En una forma preferida de ejecución de la invención, los polímeros de la vaina orgánica son homopolímeros de monómeros etilénicamente insaturados, que contienen por lo menos un grupo pirrolidona. Los polímeros de la vaina muy especialmente preferidos son los homopolímeros de la N-vinilpirrolidona.

En otra forma preferida de ejecución de la composición polimerizable de la invención, los polímeros de la vaina orgánica son copolímeros de por lo menos un monómero aromático etilénicamente insaturado y por lo menos un monómero con insaturaciones etilénicas, que contiene por lo menos un grupo pirrolidona, por ejemplo la N-vinilpirrolidona.

Es preferido que los polímeros mencionados contengan por lo menos hasta un 5 % en peso, por lo menos hasta un 20 % en peso, por lo menos hasta un 50 % en peso, por lo menos hasta un 70 % en peso, por lo menos hasta un 90 % en peso o en especial por lo menos hasta un 95 % en peso de monómeros con insaturaciones etilénicas, que tengan por lo menos un grupo pirrolidona, por ejemplo la N-vinilpirrolidona.

En otra forma preferida de ejecución de la composición polimerizable de la invención, los polímeros de la vaina orgánica son copolímeros de por lo menos un monómero no aromático etilénicamente insaturado y por lo menos un monómero con insaturaciones etilénicas, que contenga por lo menos un grupo pirrolidona, por ejemplo la N-vinilpirrolidona.

Es preferido de nuevo que los polímeros mencionados contengan por lo menos hasta un 5 % en peso, por lo menos hasta un 20 % en peso, por lo menos hasta un 50 % en peso, por lo menos hasta un 70 % en peso, por lo menos hasta un 90 % en peso o en especial por lo menos hasta un 95 % en peso de monómeros con insaturaciones etilénicas, que contengan por lo menos un grupo pirrolidona, por ejemplo la N-vinilpirrolidona.

La vaina orgánica de las partículas inorgánicas de la composición polimerizable de la invención puede estar formada con preferencia por una capa.

Es también preferido que la vaina orgánica de las partículas inorgánicas de la composición polimerizable de la invención esté formada por más de una capa, en este caso las capas individuales pueden diferenciarse en especial por su composición química. Por ejemplo, en el contexto de la presente invención son preferidas las vainas orgánicas, que contienen diversas capas dispuestas de forma concéntrica una sobre otra, que contienen diversos polímeros, que difieren en especial por su composición química.

55 Con las diferentes capas pueden adaptarse las propiedades físicas o mecánicas de las partículas inorgánicas descritas en modo especialmente ventajoso al correspondiente perfil de exigencias. Por ejemplo, es posible diseñar partículas inorgánicas, cuya vaina esté formada por varias capas de diferentes (co)polímeros, dichos (co)polímeros pueden diferenciarse por ejemplo por su temperatura de transición vítrea o por sus datos mecánicos, con lo cual, en función de la matriz de benzoxazina empleada, se puede conseguir una modificación especialmente eficaz de la resistencia al impacto.

60 En el contexto de la presente invención, con el término "(co)polímero" se entiende no solo un polímero (homopolímero), sino también un copolímero.

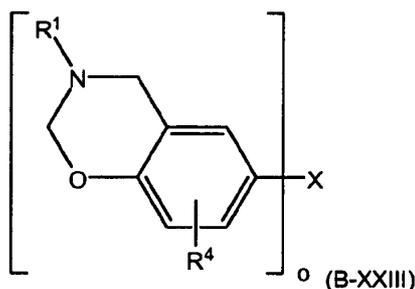
Son preferidas en especial las composiciones polimerizables, que contienen partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica; la capa más externa de la vaina orgánica es de polímeros, que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de estos monómeros con insaturaciones etilénicas tiene por lo menos un grupo aromático y/o por lo menos un grupo pirrolidona.

5 Son especialmente preferidas en el sentido de la presente invención las composiciones polimerizables, que contienen partículas inorgánicas y por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable, elegido entre los compuestos de N-alquil- o N-alqueniil-benzoxazina mencionados anteriormente, dichas partículas inorgánicas tienen una vaina orgánica y la vaina orgánica incluye polímeros que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de estos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo aromático.

15 Dichas partículas son idóneas en especial como intensificadores de tenacidad para sistemas resínicos basados en N-alquil- y/o N-alqueniil-benzoxazina, porque las partículas inorgánicas mencionadas presentan una gran facilidad de formulación y en especial buena compatibilidad así como escasa tendencia a coagularse en los sistemas resínicos basados en N-alquil- y/o N-alqueniil-benzoxazina.

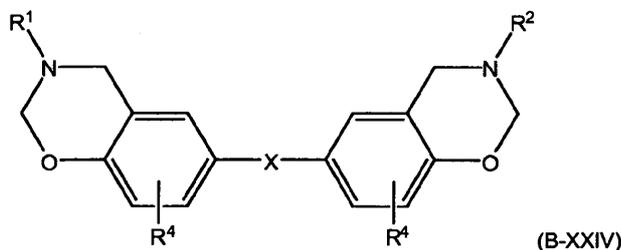
20 En el sentido de la presente invención se entiende por compuestos de N-alquil- o N-alqueniil-benzoxazina con preferencia aquellos compuestos, que contienen por lo menos un grupo benzoxazina, con preferencia dos grupos benzoxazina y en los que el átomo de N del anillo oxazina de por lo menos un grupo benzoxazina, con preferencia de todos los grupos benzoxazina, lleva un resto alquilo o alqueniilo.

25 Los compuestos N-alquil- o N-alqueniil-benzoxazina especialmente preferidos se describen mediante la fórmula (B-XXIII),

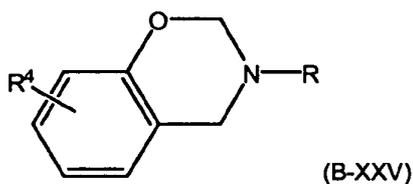


30 en la que "o" es un número entero entre 1 y 4, X se elige entre el grupo formado por alquilo (cuando o = 1), alqueniilo (cuando o = de 2 a 4), oxígeno (cuando o = 2), tiol (cuando o = 1), azufre (cuando o = 2), sulfóxido (cuando o = 2), sulfona (cuando o = 2) y un enlace covalente directo (cuando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

35 Las estructuras especialmente preferidas de la fórmula (B-XXIII) se representan mediante las fórmulas (B-XXIV) y (B-XXV),



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



5 y en la que R se elige entre el grupo formado por alquilo, en especial metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo y alqueniilo, en especial alilo, en la que cada uno de los grupos mencionados está opcionalmente sustituido y R⁴ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueniilo, o R⁴ es un resto divalente, que convierte la estructura de la benzoxazina en una estructura de naftoxazina.

10 En una forma preferida de ejecución de la invención, la composición polimerizable contiene por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable, elegido entre compuestos N-alqueniil- y/o N-alquil-benzoxazina, y partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica está formada por polímeros que son homo- o copolímeros de monómeros aromáticos provistos de una insaturación etilénica. Los homo- o copolímeros de monómeros aromáticos provistos de una insaturación etilénica mencionados pueden ser homo- o copolímeros de compuestos vinílicos aromáticos o de ésteres aromáticos de ácidos (met)acrílicos.

15 La composición polimerizable contiene con preferencia muy especial un compuesto de benzoxazina polimerizable de la fórmula (B-XI) y partículas inorgánicas, que llevan una vaina orgánica de poli(metacrilato de bencilo).

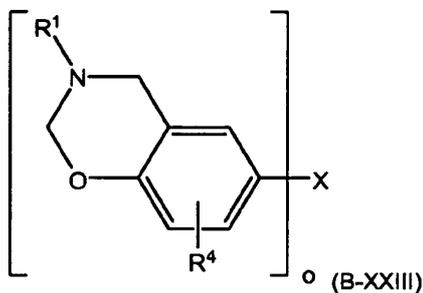
20 La composición polimerizable puede contener además un compuesto de benzoxazina polimerizable de la fórmula (B-XIVa) y partículas inorgánicas, que llevan una vaina orgánica de poliestireno.

25 Son también ventajosas en el sentido de la presente invención las composiciones polimerizables que contienen partículas inorgánicas y por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable elegido entre compuestos de N-aril-benzoxazina, dichas partículas inorgánicas tienen una vaina orgánica y la vaina orgánica contiene polímeros que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de estos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo pirrolidona.

30 Las partículas mencionadas son idóneas en especial como intensificadores de tenacidad para sistemas de resinas basados en compuestos de N-aril-benzoxazina, porque las partículas inorgánicas mencionadas presentan una gran facilidad de formulación, buena compatibilidad y poca tendencia a la coagulación en dicha matriz de benzoxazina.

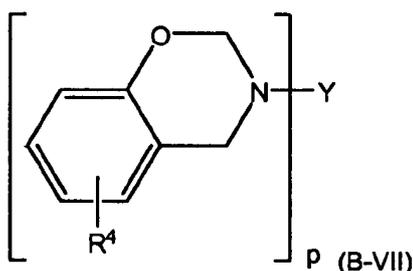
35 En el sentido de la presente invención se entiende por compuestos de N-aril-benzoxazina con preferencia aquellos compuestos que tienen por lo menos un grupo benzoxazina y en los que cada átomo de N del anillo oxazina lleva un resto arilo. Se entiende en general por restos arilo aquellos restos, en los que el átomo de carbono unido al átomo de N del anillo oxazina forma parte de un anillo aromático. Los restos arilo en el sentido de la presente invención pueden estar también presentes, pues, en forma sustituida por alquilo o llevar un resto alquilo, que une entre sí por lo menos dos restos aromáticos.

Los compuestos de N-aril-benzoxazina preferidos se describen por ejemplo con la fórmula (B-XXIII),



40 en la que "o" es un número entero entre 1 y 4, X se elige entre el grupo formado por alquilo (cuando o = 1), alquilenilo (cuando o = 2 bis 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 arilo, en especial fenilo y R⁴ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueniilo, o R⁴ es un resto divalente, que convierte la estructura de la benzoxazina en una estructura de naftoxazina.

Otros compuestos de N-aril-benzoxazina preferidos se describen con la fórmula general (B-VII),



5 en la que $p = 2$ e Y se elige entre el grupo formado por bifenilo, difenilmetano, difenilpropano, sulfuro de difenilo, sulfóxido de difenilo, difenilsulfona, difenilcetona y R^4 se elige entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo y alqueno, o R^4 es un resto divalente, que convierte la estructura de la benzoxazina en una estructura de naftoxazina.

10 En el sentido de la presente invención son también ventajosas las composiciones polimerizables que contienen partículas inorgánicas y por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable elegido entre los compuestos de N-aril-benzoxazina mencionados antes, dichas partículas inorgánicas llevan una vaina orgánica y la vaina orgánica polímeros está formada por homo- o copolímeros de monómeros que llevan una insaturación etilénica, por lo menos uno de estos monómeros que tienen una sola insaturación etilénica lleva un grupo pirrolidona.

15 La composición polimerizable contiene con preferencia muy especial un compuesto de benzoxazina polimerizable de la fórmula (B-XX) y partículas inorgánicas, que llevan una vaina orgánica de polivinilpirrolidona.

20 Los polímeros de la vaina orgánica están con preferencia sin reticular o reticulados solo débilmente, de modo que no más del 5 % de las unidades de monómero de una cadena estén reticuladas con las unidades de monómero de la otra cadena. Para ello puede ser ventajoso que los polímeros próximos a la superficie de las partículas inorgánicas estén más reticulados que los que se hallan en la parte más exterior de la vaina. La vaina estará configurada en especial de modo que por lo menos un 80 %, en especial por lo menos un 90 % y con preferencia especial por lo menos un 95 % de las cadenas de polímero estén unidas por uno de sus extremos con la superficie de las partículas inorgánicas.

25 En el supuesto de que se desee la reticulación, entonces podrán utilizarse reticulantes apropiados, elegidos con preferencia entre los 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), tetraacrilato de ditrimetilolpropano (DiTMPTTA), pentaacrilato de dipentaeritrita (DiPEPA) o diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA) o cualquiera de sus mezclas.

Antes de la colocación de la vaina de polímeros orgánicos, las partículas orgánicas tienen con preferencia un tamaño medio comprendido entre 1 y 1000 nm, con preferencia especial entre 1 y 100 nm y en especial entre 5 y 30 nm.

35 En el sentido de la presente invención se entiende con preferencia por tamaño medio de partícula el tamaño volumétrico medio de las partículas (volumen medio D 50), que puede determinarse por procedimientos convencionales, por ejemplo por dispersión de la luz. Se entiende por "partículas" las partículas que están dispersadas dentro de la matriz orgánica. Estas pueden constituir aglomerados de unidades menores. El volumen medio D 50 es aquel punto de la distribución de tamaños de partícula, en el que el 50 % en vol. de las partículas tienen un diámetro menor y un 50 % en vol. de las partículas tienen un diámetro mayor.

El tamaño medio de partícula puede determinarse de modo especialmente preferido con un aparato del tipo Microtrac UPA 250.

45 La vaina de polímeros orgánicos tiene una densidad menor que las partículas inorgánicas propiamente dichas. La vaina de polímeros orgánicos tiene con preferencia una densidad tal que la proporción ponderal entre el núcleo y la vaina de polímeros orgánicos se sitúe entre 2 : 1 y 1 : 5, con preferencia entre 3 : 2 y 1 : 3. Esto puede regularse con la elección de las condiciones de reacción en el momento de la implantación de la vaina de polímeros orgánicos sobre las partículas inorgánicas.

50 En general, las partículas orgánicas pueden elegirse entre metales, óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y fosfatos. Pueden presentarse también en formas mixtas de óxidos, hidróxidos y carbonatos, por ejemplo carbonatos básicos u óxidos básicos. Si las partículas inorgánicas se eligen entre los metales, entonces se toman en consideración con preferencia el hierro, cobalto, níquel y aleaciones, que contengan por lo menos un 50 % en peso de uno de estos metales. Los óxidos, hidróxidos y formas mixtas se eligen con preferencia entre los de silicio, cerio, cobalto, cromo, níquel, cinc, titanio, hierro, itrio, circonio y/o aluminio. Son también posibles las formas mixtas de los mismos,

por ejemplo partículas de silicatos de aluminio o los vidrios de silicato. Son especialmente preferidos el óxido de cinc, los óxidos o los hidróxidos de aluminio así como el SiO₂ o las formas de óxidos de silicio del tipo "ácido silícico" o que en inglés se llaman "silica". Las partículas inorgánicas pueden estar formadas también por carbonatos, por ejemplo carbonato cálcico, o por sulfatos, por ejemplo por sulfato de bario. Obviamente también es posible que estén presentes simultáneamente partículas tengan núcleos inorgánicos de composiciones diferentes.

Las partículas inorgánicas tienen una vaina orgánica, formada por polímeros, que son homo- o copolímeros de monómeros etilénicamente insaturados, mientras que las partículas inorgánicas propiamente dicha no contienen homo- ni copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas.

Para la fabricación de las partículas inorgánicas, que tienen una vaina de polímeros orgánicos, puede procederse por ejemplo con arreglo al método descrito en WO 2004/111136 A1 en lo referente a revestir el óxido de cinc con ácidos alquilenotercarboxílicos. Según este procedimiento se suspenden las partículas inorgánicas sin tratar en un disolvente no polar o poco polar, después se añaden los ingredientes monoméricos o prepolimerizados de la vaina, se elimina el disolvente y se inicia la polimerización, por ejemplo por radicales o por medios fotoquímicos. Después se puede proceder de modo similar al método de fabricación descrito en EP 1469 020 A1, empleando como componente orgánico de recubrimiento de las partículas los monómeros o prepolímeros del material de la vaina. También es posible la fabricación de las partículas envueltas por polimerización de radicales con transferencia atómica ("atom transfer radical polymerization"), que se ha descrito por ejemplo para la polimerización del acrilato de n-butilo sobre nanopartículas de ácido silícico en: "Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate from Silica Nanoparticles", J. Polym. Sci., parte A: Polymer Chemistry, vol. 39, 4294-4301, 2001.

Se puede recurrir también a procedimientos de fabricación, que se han descrito en WO 2006/053640 ya citada en la introducción. Para la presente invención, los núcleos inorgánicos tienen que elegirse del modo descrito en WO 2006/053640 de la página 5, renglón 24, hasta la página 7, renglón 15, con sus procedimientos de fabricación. El recubrimiento estos núcleos se realiza de modo similar al descrito en este documento, de la p. 10, renglón 22, hasta la p. 15, renglón 7. Para ello puede actuarse del modo propuesto en este documento (página 15, renglones de 9 a 24) para someter los núcleos inorgánicos a un tratamiento previo antes de la polimerización de la vaina. En este lugar se dice:

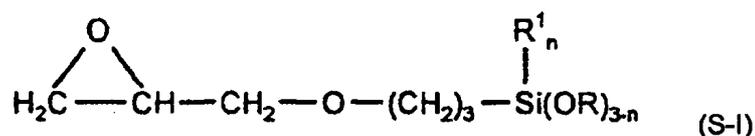
"En especial cuando se utilizan núcleos inorgánicos puede ser también preferido someter el núcleo a un tratamiento previo antes de realizar la polimerización de la vaina, con el fin de facilitar el anclaje de la vaina. Esto puede consistir normalmente en una funcionalización química de la superficie de las partículas, que ya es conocida por la bibliografía técnica para el caso de los más diversos materiales inorgánicos. Para ello es especialmente preferido introducir sobre la superficie aquellos grupos funcionales químicos que, como extremos reactivos de cadena, permitan injertar los polímeros de la vaina. Cabe citar al respecto como ejemplos en especial los dobles enlaces que ocupan una posición terminal, los grupos funcionales epoxi así como los grupos policondensables. La funcionalización de las superficies que llevan grupos hidroxilo con polímeros ya es conocida, por ejemplo por el documento EP-A-337 144".

En el sentido de la presente invención es especialmente preferido modificar los núcleos inorgánicos por reacción con uno o varios alcoxisilanos antes de recubrirlos con la vaina orgánica. Los alcoxisilanos pueden anclarse por condensación sobre los núcleos inorgánicos de la presente invención. Los alcoxisilanos preferidos tienen por lo menos un doble enlace carbono-carbono polimerizable o por lo menos un grupo amino, tiol y/o hidroxilo.

La vaina de las partículas inorgánicas descritas puede modificarse o seguirse funcionalizando por reacción con uno o varios compuestos (reactivos(s) de funcionalización). Esto es especialmente ventajoso porque con la ulterior funcionalización de la vaina puede modificarse fácilmente su perfil de propiedades y su naturaleza superficial. De este modo pueden optimizarse por ejemplo las propiedades mecánicas de las partículas inorgánicas descritas con vistas a determinadas finalidades de uso. Con la funcionalización puede conseguirse también un mejor anclaje de las partículas descritas sobre la matriz de benzoxazina.

El reactivo de funcionalización se elige con preferencia entre el grupo formado por los (met)acrilatos, compuestos de benzoxazina funcionalizados con acrilato, compuestos epoxi, silanos y epoxisilanos o cualquier mezcla de los mismos.

Los epoxisilanos especialmente preferidos para ello son compuestos de la fórmula general (S-I),



en la que R significa un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de C o un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y R' significa un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de C y n es el número 0, 1 ó 2. Son especial-

mente preferidos el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), 3-glicidiloxipropiltri-tetoxisilano (GLYEO), 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-butoxisilano y 3-glicidiloxipropiltri-iso-butoxisilano o sus mezclas. Un epoxisilano muy especialmente preferido en el sentido de la presente invención es el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO).

La composición polimerizable de la invención puede contener las partículas inorgánicas descritas, que tienen una vaina orgánica, en cantidades del 0,001 al 60 % en peso, con preferencia del 1 al 40 % en peso y con preferencia muy especial del 3 al 20 % en peso, porcentaje referido en cada caso a la cantidad total de la composición polimerizable.

En una forma preferida de ejecución, la composición polimerizable contiene como componente resínico polimerizable solo uno o varios compuestos de benzoxazina. Pero para determinadas finalidades de uso puede ser ventajoso que la composición polimerizable aparte del o de los compuestos de benzoxazina mencionados 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 y sus mezclas.

En el contexto de la presente invención se entiende por el término "resina epoxi" una composición de resina, formada con compuesto epoxi o compuestos que contienen grupos epoxi.

En una forma preferida de ejecución de la invención, los compuesto epoxi o compuestos que contienen grupos epoxi del sistema de resina epoxi de la composición polimerizable pueden contener compuestos epoxi oligómeros o incluso monómeros así como epóxidos de tipo polímero y pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos.

Las resinas epoxi idóneas en el contexto de la presente invención se eligen con preferencia por ejemplo entre las resinas epoxi del tipo bisfenol-A, las resinas epoxi del tipo bisfenol-S, las resinas epoxi del tipo bisfenol-F, las resinas epoxi del tipo fenol-novolaca, las resinas epoxi del tipo cresol-novolaca, los productos epoxidados de numerosas resinas fenólicas modificadas con dicitlopentadieno, que pueden obtenerse por reacción del dicitlopentadieno con numerosos fenoles, los productos epoxidados del 2,2',6,6'-tetrametilbifenol, las resinas epoxi aromáticas, por ejemplo las resinas epoxi que tiene una estructura básica de naftaleno y las resinas epoxi que tiene una estructura básica de fluoreno, las resinas epoxi alifáticas, por ejemplo el éter de neopentilglicoldiglicidilo y el éter de 1,6-hexanodioldiglicidilo, las resinas epoxi alicíclicas, por ejemplo el 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, el adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), y las resinas epoxi que tienen un heterociclo, por ejemplo el isocianurato de triglicidilo. Las resinas epoxi incluyen en especial por ejemplo el producto de reacción del bisfenol A y la epiclorhidrina, el producto de reacción del fenol y formaldehído (resinas de novolaca) y la epiclorhidrina, los ésteres de glicidilo y el producto de reacción de epiclorhidrina y p-aminofenol. Otras resinas epoxi preferidas son productos comerciales y contienen en especial óxido de octadecileno, epiclorhidrina, óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, metacrilato de glicidilo, éter de diglicidilo del bisfenol A (p.ej. las que se suministran con los nombres comerciales de "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" y "Epon 1010" de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc., "DER-331", "DER-332", "DER-334", "DER-732" y "DER-736" de la empresa Dow Chemical Co.), dióxido de vinilciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexenocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexenocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), éter de bis(2,3-epoxi-ciclopentilo), alifáticos, epóxidos modificados con polipropilenglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (p.ej. los productos Krasol de Sartomer), las resinas de silicona que contienen grupos funcionales epoxi, las resinas epoxi resistentes a la llama (ignifugadas) (p.ej. "DER-580", una resina epoxi bromada del tipo bisfenol, suministrada por Dow Chemical Co.), el éter de 1,4-butanodiol-diglicidilo de una novolaca de fenolformaldehído (p.ej. "DEN-431" y "DEN-438" de la empresa Dow Chemical Co.), así como los ésteres de diglicidilo-resorcina (p.ej. "Kopoxite" de la empresa Koppers Company Inc.), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-meta-dioxano, monóxido de vinilciclohexeno, 1,2-epoxihexadecano, éteres de alquilglicidilo p.ej. éteres de (alquil C8-C10)-glicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 7" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), éteres de (alquil C12-C14)-glicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 8" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), éteres de butilglicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 61" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), éteres de cresilglicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 62" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), éteres de p-tert-butilfenil-glicidilo (p.ej. "HELOXY Modifier 65" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), éteres de glicidilo polifuncionales, p.ej. el éter de diglicidilo del 1,4-butanodiol (p.ej. "HELOXY Modifier 67" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), el éter de diglicidilo del neopentilglicol (p.ej. "HELOXY Modifier 68" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), el éter de diglicidilo del ciclohexanodimetanol (p.ej. "HELOXY Modifier 107" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), el éter de triglicidilo del trimetiloetano (p.ej. "HELOXY Modifier 44" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), el éter de triglicidilo del trimetilolpropano (p.ej. "HELOXY Modifier 48" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), los éteres de poliglicidilo de un poliol alifático (p.ej. "HELOXY Modifier 84" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diepóxido de poliglicol (p.ej. "HELOXY Modifier 32" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), epóxidos de bisfenol F (p.ej. "EPN-1138" o GY-281" de la empresa Huntsman Int. LLC), la 9,9-bis-4-(2,3-epoxipropoxi)-fenilfluorenona (p.ej. "Epon 1079" de Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Otros compuestos preferidos, que son productos comerciales, se eligen p.ej. entre Araldit™ 6010, Araldit™ GY-281, Araldit™ ECN-1273, Araldit™ ECN-1280, Araldit™ MY-720, el RD-2 es de la empresa Huntsman Int. LLC; DEN™ 432, DEN™ 438, DEN™ 485 de Dow Chemical Co., Epon™ 812, 826, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1031 etc. de Hexion Specialty Chemicals Inc. y HPT™ 1071, HPT™ 1079 también de Hexion Specialty Chemicals Inc., como resinas de novolaca también 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.

Son ventajosas en especial las composiciones polimerizables que contienen por lo menos una resina epoxi cicloalifática, porque dichas composiciones tienen una viscosidad baja y se procesan con facilidad.

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

La porción de la resina epoxi o de la mezcla de varias resinas epoxi dentro de la cantidad total de la composición 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.

Además de las partículas inorgánicas de la presente invención, las composiciones de la invención contienen por lo general aditivos de por sí conocidos, por ejemplo colorantes y/o cargas de relleno, por ejemplo cretas molidas o precipitadas, negro de humo, carbonato cálcico-magnésico, barita (sulfato de bario), y cargas de relleno en especial silíceas del tipo de silicato de aluminio-magnesio-calcio, p.ej. la wollastonita, la clorita.

Las composiciones de la invención pueden contener además otros aditivos, que se eligen por ejemplo entre plastificantes, diluyentes reactivos, otros intensificadores de tenacidad, auxiliares reológicos, humectantes, antioxidantes, estabilizadores y/o pigmentos de color. Sin embargo, las composiciones con preferencia no contienen plastificantes.

La porción del o de los aditivos se sitúa con preferencia en una cantidad total dentro de la composición polimerizable situada entre el 1 y el 30 % en peso, con preferencia especial entre el 2 y el 20 % en peso y con preferencia muy especial entre el 20 y el 25 % en peso.

La composición polimerizable preferida según la invención contiene, porcentajes referidos en cada caso al peso total de la composición:

- a) del 40 al 99 % en peso por lo menos de un compuesto polimerizable de benzoxazina, elegido con preferencia entre los compuestos de N-alkil- o N-alkenil-benzoxazina,
- b) del 1 al 60 % en peso, en especial del 3 al 20 % en peso de partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica contiene polímeros que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de estos monómeros con insaturaciones etilénicas incluye por lo menos un grupo aromático y/o por lo menos un grupo pirrolidona,
- c) del 0 al 50 % en peso, en especial del 10 al 30 % en peso de por lo menos una resina epoxi, elegida con preferencia entre resinas epoxi cicloalifáticas y
- d) del 0 al 30 % en peso de por lo menos un aditivo.

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

La polimerización del compuesto de benzoxazina polimerizable o de la mezcla de varios compuestos de benzoxazina polimerizables puede realizarse a temperaturas elevadas por un mecanismo autoiniciado (polimerización térmica) o por adición de iniciadores catiónicos.

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

La polimerización térmica de la composición polimerizable de la invención se realiza con preferencia a una temperatura de 150 a 300°C, en especial a una temperatura de 160 a 220°C. Empleando los iniciadores antes citados y/u otros reactivos, la temperatura de reacción puede situarse en valores más bajos.

Los datos mecánicos de los productos de polimerización de la invención indican que empleando partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, se puede conseguir una modificación eficaz de la resistencia al impacto. Es digno de mención que con respecto a los productos de polimerización no modificados se consigue un aumento significativo del factor de intensidad de tensión crítica K1c (Critical Stress Intensity Factor) y de la energía de rotura

G1c (Critical Energy Release Rate) situándose la temperatura de transición vítrea, resistencia a la flexión y módulo de elasticidad en flexión en valores prácticamente iguales.

5 En una forma preferida de ejecución de la presente invención, los productos de polimerización de la invención presentan una temperatura de transición vítrea de 120 a 300°C, una resistencia a la flexión de 50 a 200 MPa, un módulo de elasticidad en flexión de 1000 a 5000 MPa, un factor de intensidad de tensión crítica K1c de 0,5 a 4,0 MPa/m² y una energía de rotura G1c de 100 a 600 J/m².

10 En una forma muy especialmente preferida de ejecución de la presente invención, los productos de polimerización de la invención presentan una temperatura de transición vítrea de 140 a 220°C, una resistencia a la flexión de 90 a 120 MPa, un módulo de elasticidad en flexión de 3000 a 4500 MPa, un factor de intensidad de tensión crítica K1c de 0,7 a 2,0 MPa/m² y una energía de rotura G1c de 120 a 300 J/m².

15 La temperatura de transición vítrea puede determinarse por un análisis dinámico-mecánico-térmico (DMTA) de las probetas, que tienen las siguientes dimensiones 35 mm x 10 mm x 3,2 mm. Las probetas se calientan de 25°C hasta una temperatura final de 250°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea correspondiente se obtiene del valor máximo de la gráfica del módulo de pérdida frente a la temperatura.

20 La resistencia a la flexión (flexural strength) y el módulo de elasticidad en flexión (flexural modulus) pueden determinarse con arreglo a la norma ASTM D790, para ello pueden utilizarse en cada caso probetas de las dimensiones siguientes: 90 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, distancia inicial entre mordazas = 50,8 mm y una velocidad = 1,27 mm/min.

25 El factor de intensidad de tensión crítica K1c (Critical Stress Intensity Factor) y la energía de rotura G1c (Critical Energy Release Rate) pueden determinarse con arreglo a la norma ASTM D5045-96 empleando las mordazas llamadas "single etch notch bending" (SENB), las probetas tienen las medidas siguientes: 56 mm x 12,7 mm x 3,2 mm.

30 En una forma preferida de ejecución de la invención, el producto de polimerización de la invención envuelve una capa o un haz de fibras, dichas fibras se han tratado con la composición polimerizable de la invención antes de la reticulación (polimerización).

35 Es, pues, otro objeto de la presente invención un procedimiento de obtención de un producto de polimerización de la composición polimerizable de la invención, dicha composición envuelve o impregna una capa o un haz de fibras y las fibras se han tratado con la composición polimerizable de la invención antes de la reticulación.

El procedimiento de la invención consta de los pasos siguientes:

- 40 a) aportación de una capa o un haz de fibras;
 b) aportación de la composición polimerizable de la invención;
 c) generación de un sistema compuesto para el tratamiento de una capa o de un haz de fibras con la composición polimerizable de la invención;
 d) eventualmente separación de la cantidad sobrante de la composición polimerizable del sistema compuesto;

45 el producto de polimerización se obtiene exponiendo el sistema compuesto a una temperatura y presión elevadas.

50 Dichas fibras se eligen con preferencia entre las fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro, fibras de óxido de aluminio, fibras de carburo de silicio. Se pueden emplear dos o más de estas fibras en forma de mezcla. Para fabricar un producto de poco peso y larga duración (vida útil) es preferida la utilización de fibras de carbono.

55 En el sentido de la presente invención, la capa o el haz de fibras no deben adoptar una forma o disposición predefinidas, pudiendo emplearse p.ej. en forma de fibras largas, que están tendidas en sentido paralelo, hilos de estopa, tejidos (tela), esteras, géneros de punto, trencillas.

60 Los sistemas compuestos fabricados por el procedimiento mencionado en forma de materiales compuestos reforzados con fibras, en especial en forma de preimpregnados (prepregs) o estopas impregnadas (towpregs) pueden utilizarse, por su poco peso y alta resistencia estructural, por ejemplo en la industria aeronáutica o en la industria automovilística.

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

65 Es también objeto de la presente invención el uso de partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica contiene polímeros que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, dicho por lo menos un monómero etilénicamente insaturado contiene por lo menos un grupo aromático y/o por

lo menos un grupo pirrolidona, para modificar la resistencia al impacto de un producto de polimerización, que contiene por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable en forma polimerizada.

Ejemplos de ejecución

5 1) Fabricación de partículas inorgánicas, que contienen una vaina orgánica por ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)

10 i) Síntesis del iniciador

A una solución de 50 ml de 5-hexen-1-ol, 222,5 ml de diclorometano seco, 83,7 ml de trietilamina se le añaden por goteo a 0°C 54 ml del bromuro del ácido 2-bromo-2-metilpropiónico. Se agita la mezcla reaccionante a 0°C durante 1 h y después a temperatura ambiente durante 2,5 h. Se filtra el precipitado del bromhidrato de trietilo y se aísla por destilación con alto vacío el producto intermedio 2-bromo-2-metilpropionato de hex-5-enilo.

15 Al abrigo de la luz, en atmósfera de gas inerte y se agitan a 40°C durante 1 h 6 g del 2-bromo-2-metilpropionato de hex-5-enilo, 30,0 ml de diclorodimetilsilano y 500 µl del catalizador de Karstedt (complejo de platino y diviniltetrametilsiloxano en xileno, ~ 2,1 - 2,4 % en peso de Pt) y después a temperatura ambiente durante 12 h. Para la purificación del iniciador resultante se separa el catalizador por filtración y se elimina el exceso de diclorodimetilsilano con vacío.

20 ii) Anclaje del iniciador sobre las partículas de sílice

A una solución de 50 ml de nanopartículas de sílice (15 % en peso de nanopartículas de sílice, diámetro medio de las partículas = 12 nm (volumen medio D 50)) en DMF se le añaden 1,25 g del iniciador obtenido con arreglo al apartado 1 i). A continuación se realiza la adición por goteo de 6,25 ml de trietilamina. Se agita la mezcla reaccionante en atmósfera de gas inerte durante 12 horas. Se eliminan los materiales de partida que acompañan a las nanopartículas por extracción en aparato Soxhlet (ebullición a reflujo con una mezcla de disolventes diclorometano/éter de etilo (50/50 v/v) y después se redispersan las nanopartículas en 50 ml de DMF.

30 iii) Ejemplo 1: Polimerización ATR del metacrilato de bencilo partiendo de las nanopartículas modificadas con el iniciador

35 En atmósfera de gas inerte se agitan en un reactor a temperatura ambiente 0,06 g de bromuro de cobre (I), 16,95 ml de metacrilato de bencilo y 0,1 ml de PMDETA (pentametildietilenoetriamina) hasta que se forma una solución homogénea. Después se le añaden 50 ml de la solución de nanopartículas modificadas en DMF preparada en el apartado 1 ii). La polimerización ATR se efectúa a 50°C durante 8 h y seguidamente se purifica la solución de las nanopartículas modificadas con el poli(metacrilato de bencilo) por diálisis en DMF (corte: 12-14 kDa).

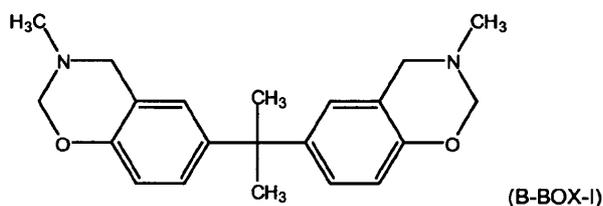
40 iv) Ejemplo 2: Polimerización ATR del estireno partiendo de las nanopartículas modificadas con el iniciador

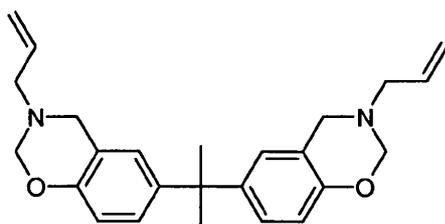
45 En atmósfera de gas inerte se agitan en un reactor a temperatura ambiente 0,06 g de bromuro de cobre (I), 11,46 ml de estireno y 0,1 ml de PMDETA (pentametildietilenoetriamina) hasta que se forma una solución homogénea. Después se le añaden 50 ml de la solución de nanopartículas modificadas en DMF preparada antes. La polimerización ATR se efectúa a 50°C durante 8 h y seguidamente se purifica la solución de las nanopartículas modificadas con el poliestireno por diálisis en DMF (corte: 12-14 kDa).

50 v) Fabricación de una composición polimerizable de un compuesto de benzoxazina polimerizable y nanopartículas de sílice modificadas con polímero

A una solución de 150 g del compuesto de benzoxazina polimerizable en 500 ml de DMF se le añaden 50 ml de una dispersión de nanopartículas de sílice modificadas con polímero en DMF (15 % en peso de nanopartículas modificadas, porcentaje referido al peso total de la dispersión). Se elimina el disolvente DMF por destilación con alto vacío.

55 Como compuestos de benzoxazina polimerizables se emplean los siguientes compuestos:





(B-BOX-II)

Tabla 1: composición polimerizable

muestra	compuesto de benzoxazina	compuesto de benzoxazina en % en peso [a]	nanopartículas de sílice-poli(metacrilato de bencilo) en % en peso [a] (ejemplo 1)	nanopartículas de sílice-poliestireno en % en peso [a] (ejemplo 2)
1 ref.	B-BOX-I	100	-	-
2	B-BOX-I	95	5	-
3	B-BOX-I	90	10	-
4 ref.	B-BOX-II	100	-	-
5	B-BOX-II	95	-	5
6	B-BOX-II	90	-	10

[a] porcentajes referidos al peso total de la composición polimerizable

- 5 Las composiciones polimerizables de la tabla 1 se reticulan en un molde cerrado dentro de una estufa de aire forzado, a una temperatura de 180°C durante 3 horas. A continuación se disuelven los productos de polimerización del molde y se enfrían a temperatura ambiente. Los productos de polimerización resultantes se caracterizan en especial por una alta resistencia al impacto y a la compresión y por un comportamiento ventajoso frente a la fatiga.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable, que contiene:
- 5 a) por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable y
b) partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica está formada por polímeros, que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de dichos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo aromático y/o por lo menos un grupo pirrolidona.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la vaina orgánica consta de más de una capa.
3. Composición según por lo menos una o las dos reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque la capa más externa de la vaina orgánica está formada por polímeros, que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de dichos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo aromático y/o por lo menos un grupo pirrolidona.
- 15 4. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 3, que contiene
- a) por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable elegido entre compuestos de N-alquil- o N-alqueniil-benzoxazina y
20 b) partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica contiene polímeros, que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de dichos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo aromático.
- 25 5. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque por lo menos un monómero etilénicamente insaturado se elige entre el grupo formado por los compuestos vinilo aromáticos y los ésteres aromáticos de ácidos (met)acrílicos.
- 30 6. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 3, que contiene:
- a) por lo menos un compuesto de benzoxazina polimerizable elegido entre los compuestos de N-aril-benzoxazina y
b) partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica contiene polímeros que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de estos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene un grupo pirrolidona.
- 35 7. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizada porque los polímeros de la vaina orgánica están sin reticular o están solo ligeramente reticulados, de modo que no más del 5 % de las unidades de monómero de una cadena estén reticuladas con unidades de monómero de la otra cadena.
- 40 8. Composición según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizada porque, antes de recubrirse con la vaina orgánica, las partículas inorgánicas tienen un tamaño medio comprendido entre 1 y 1000 nm, con preferencia entre 5 y 30 nm.
- 45 9. Composición según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizada porque en las partículas la proporción ponderal entre el núcleo inorgánico y la vaina orgánica se sitúa entre 2 : 1 y 1 : 5, con preferencia entre 3 : 2 y 1 : 3.
- 50 10. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizada porque las partículas inorgánicas se eligen entre metales, óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos y cualquiera de sus mezclas.
- 55 11. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizada porque la composición contiene partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 60 % en peso, con preferencia entre el 1 y el 40 % en peso y con preferencia muy especial entre el 3 y el 20 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total de la composición.
- 60 12. Producto de polimerización de la composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 11.
13. Producto de polimerización según la reivindicación 12, caracterizado porque envuelve o impregna una capa o un haz de fibras, dichas fibras se tratan antes de la reticulación con una composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 11.
- 65 14. Procedimiento para la fabricación de un producto de polimerización según la reivindicación 13, que consta de los pasos siguientes:
- a) aportación de una capa o un haz de fibras;

- b) aportación de la composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 11;
- c) generación de un sistema compuesto para el tratamiento de una capa o de un haz de fibras con la composición;
- d) eventualmente separación de la cantidad sobrante de la composición polimerizable del sistema compuesto;

5 dicho producto de polimerización se obtiene exponiendo el sistema compuesto a una temperatura y presión elevadas.

15. Adhesivo, junta de estanqueidad o recubrimiento, formado por una composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 11.

10

16. Utilización de partículas inorgánicas, que tienen una vaina orgánica, dicha vaina orgánica está formada por polímeros que son homo- o copolímeros de monómeros provistos de insaturaciones etilénicas, por lo menos uno de dichos monómeros con insaturaciones etilénicas contiene por lo menos un grupo aromático y/o por lo menos un grupo pirrolidona, para modificar la resistencia al impacto de un producto de polimerización, que contiene por lo

15

menos un compuesto de benzoxazina polimerizable en forma polimerizada.