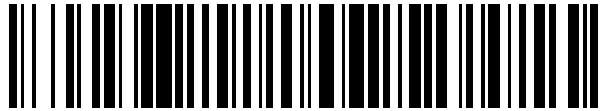


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 804**

51 Int. Cl.:

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2004 E 04735123 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1632533**

54 Título: **Procedimiento para producir resina epoxi modificada**

30 Prioridad:

**09.06.2003 JP 2003164416**

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

**12.07.2013**

73 Titular/es:

**KANEKA CORPORATION (100.0%)  
2-3-18, Nakanoshima  
Kita-ku, Osaka , JP**

72 Inventor/es:

**YAMAGUCHI, KATSUMI;  
UENO, MASAKUNI y  
MIYAMOTO, MASAHIRO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 412 804 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

Procedimiento para producir resina epoxi modificada

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de resina epoxi modificada con caucho.

5 Un producto curado de resina epoxi es superior en muchos aspectos tales como estabilidad dimensional, resistencia mecánica, propiedades de aislamiento eléctrico, resistencia al calor, resistencia al agua y resistencia química. Sin embargo, el producto curado de resina epoxi tiene una pobre tenacidad a fractura y puede mostrar propiedades muy quebradizas, y tales propiedades a menudo son problemáticas en los diversos usos.

10 Como un medio para resolver estos problemas, se ha realizado convencionalmente la incorporación de componentes de caucho en la resina epoxi. En particular, un método de incorporación de partículas poliméricas similares al caucho preparadas previamente en forma de partículas usando un método de polimerización en un medio acuoso, representado por polimerización en emulsión, polimerización por dispersión y polimerización en suspensión, se considera ventajoso en principio porque un estado dispersado apenas cambia en las condiciones de combinación y curado, una fase continua de un producto curado de resina epoxi no está contaminado con  
15 componentes de caucho por reticulación previa de los componentes de caucho, de manera que la resistencia al calor y la tenacidad apenas se reducen, en comparación con un método de formación de una fase dispersada de componentes de caucho en una fase continua de un producto curado de resina epoxi provocando la separación de fases durante un procedimiento de curado después de disolver y mezclar los componentes de caucho no reticulados con resina epoxi y, de esta manera, se han propuesto los siguientes diversos métodos de producción.

20 (1) Un método que comprende moler un material coagulado de un látex polimérico similar al caucho y después mezclarlo con una resina epoxi (por ejemplo, documento JP-A 5-295237 y Patente Japonesa N° 2751071).

(2) Un método que comprende mezclar un látex polimérico similar al caucho con una resina epoxi y después destilar el agua para dar una mezcla (véase, por ejemplo, el documento JP-A 6-107910).

25 (3) Un método que comprende mezclar un látex polimérico similar al caucho con una resina epoxi en presencia de un disolvente orgánico para dar una mezcla (véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 4.778.851).

Normalmente, cuando las partículas poliméricas similares al caucho obtenidas como un látex acuoso deben mezclarse y dispersarse en una resina epoxi, el polímero similar al caucho debe separarse del agua.

30 En el método (1), el polímero similar al caucho se separa del agua aislándolo una vez que está como un material coagulado, pero la manipulación de este material y la etapa de mezclarlo con una resina epoxi son complicadas e industrialmente no preferibles. Cuando el polímero similar al caucho retirado de una vez como un material coagulado se va a mezclar y redispersar en una resina epoxi, las partículas poliméricas similares al caucho apenas se redispersan en forma de partículas primarias en la resina epoxi, incluso usando un procedimiento de molienda o dispersión con una fuerza de cizalla mecánica significativa.

35 En el método (2), la resina epoxi apenas se mezcla con agua, de manera que una parte de la resina que no está mezclada con agua se seca formando un grumo de resina que, a menos que se retire, afecta negativamente a la calidad. Además, debería retirarse una gran cantidad de agua en presencia de la resina epoxi, lo que dificultaría el procedimiento.

40 En el método (3), mientras se mezcla el látex similar al caucho con la resina epoxi, debería separarse o destilarse una gran cantidad de agua (un exceso de agua que no puede disolverse en un disolvente orgánico) presente en la mezcla en el sistema junto con un disolvente orgánico, pero la separación de la capa acuosa de la capa de disolvente orgánico requiere mucho tiempo, tanto como todo un día, o es sustancialmente difícil porque la capa de disolvente orgánico y la capa acuosa forman un estado emulsionado o suspendido estable. Cuando hay que destilar el agua, es necesaria una gran cantidad de energía, y los contaminantes solubles en agua tales como un emulsionante, materiales auxiliares etc. usados habitualmente en la producción del látex polimérico similar al caucho  
45 permanecen en la composición para hacerla de peor calidad. Por consiguiente, la retirada de agua por cualquier método de separación o destilación de agua es problemática e industrialmente no preferible.

50 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento fácil y eficiente para producir una composición de resina epoxi modificada con caucho que tiene partículas poliméricas similares al caucho incorporadas en una resina epoxi, que comprende separar el agua eficientemente de las partículas de polímero similar al caucho obtenidas en el estado de un látex acuoso sin aislar las partículas como un material coagulado, y después mezclar las partículas poliméricas similares al caucho con una resina epoxi, en el que las partículas poliméricas similares al caucho pueden mezclarse y dispersarse uniformemente en la resina epoxi, mientras que los contaminantes tales como un emulsionante añadido en el momento de la polimerización de las partículas poliméricas similares al caucho pueden retirarse simultáneamente.

Es decir, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de resina epoxi que tiene partículas poliméricas similares al caucho (B) dispersadas y mezcladas de forma estable en una resina epoxi (A), que comprende poner en contacto un medio orgánico (C), que muestra solubilidad parcial en agua, con un látex acuoso de partículas de polímero similar al caucho (B), poner después en contacto con el mismo un medio orgánico (D) que tiene menor solubilidad parcial en agua que la de (C) para separar una capa acuosa sustancialmente de las partículas poliméricas similares al caucho (B), y extraer las partículas poliméricas similares al caucho (B) como una dispersión (F) que tiene partículas poliméricas similares al caucho (B) dispersadas en una capa formada por los medios (C) y (D), mezclar la dispersión (F) resultante que comprende las partículas de polímero similar al caucho (B) y los medios orgánicos mixtos (C) y (D), con una resina epoxi (A), y retirar los componentes volátiles.

En el procedimiento de la presente invención, es preferible que, antes de mezclar la dispersión (F) con la resina epoxi (A), la dispersión (F) se lave poniéndola en contacto al menos una vez con agua, y es más preferible también que después de que el medio orgánico (C) que muestra solubilidad parcial en agua se ponga en contacto con el látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) y antes de que el medio orgánico (D) se ponga en contacto con el mismo, la dispersión se ponga en contacto con agua al menos una vez.

También es preferible que la solubilidad del agua en el medio orgánico (C) que muestra solubilidad parcial en agua sea preferiblemente del 9 al 40% en peso, y también que los medios orgánicos (C) y (D) sean una combinación que no forma una mezcla azeotrópica de dos componentes.

Es preferible que las partículas poliméricas similares al caucho (B) en el procedimiento de la invención se obtengan mediante polimerización por injerto del 5 al 50% en peso de una capa de revestimiento (B-2) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos, vinilos aromáticos, cianuros de vinilo, derivados de ácido insaturados, derivados de (met)acrilamida y derivados de maleimida, con del 50 al 95% en peso de un núcleo de partícula de caucho (B-1) que comprende materiales elásticos compuestos de no menos del 50% en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros de dieno y monómeros de (met)acrilato y menos del 50% en peso de otro monómero de vinilo copolimerizable, o materiales elásticos de caucho de polisiloxano, o una mezcla de los mismos, y es más preferible que la capa de revestimiento (B-2) en la partícula de polímero similar al caucho (B) comprenda como elemento constitutivo un monómero que tiene reactividad con una resina epoxi o un agente de curado en el momento de la reacción de curado de la resina epoxi.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a una dispersión (F) que comprende partículas poliméricas similares al caucho (6) y medios orgánicos (C) y (D), que se obtiene poniendo en contacto un medio orgánico (C), que muestra solubilidad parcial en agua, con un látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) y poniendo después en contacto con el mismo un medio orgánico (D) que tiene menor solubilidad parcial en agua que (C) para separar una capa acuosa sustancialmente de las partículas poliméricas similares al caucho (B).

Además, la presente invención se refiere a una composición de resina epoxi obtenida por el procedimiento descrito anteriormente para producir una composición de resina epoxi y también a un producto moldeado curado que comprende la composición de resina epoxi curada con un agente de curado.

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción en el que se obtiene una composición de resina epoxi que comprende las partículas de polímero similar al caucho (B) dispersadas de forma estable en la resina epoxi (A). La presente invención se refiere en particular a un procedimiento de producción en el que el polímero similar al caucho (B) obtenido en el estado de un látex acuoso se mezcla y dispersa fácil y eficientemente en la resina epoxi (A). La composición de resina epoxi obtenida por la presente invención es una composición epoxi que comprende las partículas poliméricas similares al caucho (B) bien dispersadas en la resina líquida que contiene el grupo epoxi (A).

La resina epoxi (A) usada en la presente invención es un prepolímero que tiene un grupo epoxi. La resina epoxi que puede usarse en la presente invención es una resina epoxi denominada también poliepóxido. Un ejemplo de la misma es un diglicidil éter de bisfenol A, resina epoxi novolak, resina epoxi tri- o tetrafuncional, resina epoxi polimerizada (por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol A polimerizado) o un homopolímero o copolímero obtenido por polimerización de un monoepóxido insaturado (por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo, alil glicidil éter).

El poliepóxido usado en la presente invención incluye glicidil éter de alcohol polivalente y fenol polivalente, poliglicidil amina, poliglicidil amida, poliglicidil imida, poliglicidil hidantoína, poliglicidil tioéter, ácido graso epoxidado o aceite seco epoxidado, poliolefina epoxidada, poliéster insaturado epoxidado, y una mezcla de los mismos. Se describen muchos poliepóxidos sintetizados a partir de fenol polivalente, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 4.431.782. El poliepóxido es sintetizado a partir de fenol monovalente, divalente o trivalente, y también incluye resina novolak. El poliepóxido también incluye poliepóxidos que consisten en un polímero o copolímero de (met)acrilato de glicidilo o alil glicidil éter además de cicloolefina epoxidada. Los ejemplos preferibles del poliepóxido incluyen aquellos descritos en las Patentes de Estados Unidos N° 3.804.735, 3.892.819, 3.948.698, y 4.014.771 y "Epoxy Resin Handbook" (The Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., 1987).

El poliepóxido usado en la presente invención es como se ha descrito anteriormente, e incluye poliepóxidos que generalmente tienen un peso equivalente de epoxi de 80 a 2000. Estos poliepóxidos pueden obtenerse por un

método conocido, en general por un método de hacer reaccionar un exceso de epihalohidrina con un alcohol polivalente o fenol polivalente.

5 El poliepóxido usado en la presente invención puede contener un monoepóxido, por ejemplo glicidil éter alifático o aromático tal como butil glicidil éter, fenil glicidil éter o glicidil glicidil éter como un diluyente reactivo. Como se sabe de forma general, el monoepóxido afecta a la estequiometría de una composición de poliepóxido, que puede ajustarse mediante la cantidad de un agente de curado o por otros métodos conocidos.

10 La resina epoxi (A) usada en la presente invención puede contener también un agente de curado y/o un acelerador del curado para el compuesto que contiene el grupo epoxi, pero se desea que tales aditivos no provoquen sustancialmente una reacción de curado no pretendida con la resina epoxi en las condiciones de producción en la presente invención. Como el agente de curado y/o acelerador del curado, solo pueden usarse aquellos descritos en el libro Epoxi Resin Handbook mencionado anteriormente y que satisfacen los requisitos de la presente invención.

15 En el procedimiento para producir la composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se fabrican preferiblemente de un polímero de núcleo/carcasa compuesto por un núcleo de partícula de caucho (B-1) que comprende un polímero basado en un elastómero o un polímero similar al caucho y una capa de revestimiento (B-2) que comprende un componente polimérico polimerizado por injerto con el mismo.

20 El polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (B-1) está reticulado, y el polímero que constituye el núcleo similar al caucho (B-1) puede hincharse con, pero no se disuelve sustancialmente en, un disolvente adecuado. El núcleo de la partícula de caucho (B-1) es insoluble en la resina epoxi (A). El contenido de gel en el núcleo de partícula de caucho (B-1) no es menor del 60% en peso, preferiblemente no menor del 80% en peso, aún más preferiblemente no menor del 90% en peso, aún adicionalmente más preferiblemente no menor del 95% en peso. La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (B-1) es de 0°C o menor, preferiblemente de -10°C o menor.

25 El polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (B-1) preferiblemente comprende materiales elásticos compuestos por no menos del 50% en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un monómero de dieno (monómero de dieno conjugado) y un monómero de (met)acrilato y menos del 50% en peso de otro monómero de vinilo copolimerizable, o materiales elásticos de caucho de polisiloxano, o una mezcla de los mismos. En la presente invención, (met)acrilato significa acrilato y/o metacrilato.

30 El monómero de dieno conjugado que constituye los materiales elásticos incluye, por ejemplo, butadieno, isopreno, cloropreno etc., entre los que el butadieno es particularmente preferible. El monómero de (met)acrilato incluye, por ejemplo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo etc., entre los que el acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo son particularmente preferibles. Estos pueden usarse en solitario o como una mezcla de dos o más de los mismos.

35 La cantidad de al menos una clase de monómero seleccionado del grupo que consiste en un monómero de dieno conjugado y un monómero de (met)acrilato es preferiblemente no menor del 50% en peso, más preferiblemente no menor del 60% en peso, basado en el peso total de los materiales elásticos. Cuando la cantidad del monómero usado es menor del 50% en peso, el efecto de mejora de la rigidez de la composición de resina epoxi de la presente invención tiende a disminuir.

40 Además, los materiales elásticos pueden estar compuestos no solo del monómero de dieno conjugado o el monómero de (met)acrilato sino también de un copolímero de los mismos con un monómero de vinilo copolimerizable con los mismos. El monómero de vinilo copolimerizable con el monómero de dieno conjugado o monómero de (met)acrilato incluye monómeros seleccionados del grupo que consiste en un monómero de vinilo aromático y un monómero de cianuro de vinilo. El monómero de vinilo aromático incluye, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno y vinil naftaleno, y el monómero de cianuro de vinilo incluye, por ejemplo, (met)acrilonitrilo y acrilonitrilo sustituido. Estos pueden usarse solos o en una combinación de los mismos.

45 La cantidad de estos monómeros de vinilo copolimerizables usada es preferiblemente menor del 50% en peso, más preferiblemente menor del 40% en peso, basado en el peso total de los materiales elásticos.

50 Para ajustar el grado de reticulación, un monómero multifuncional puede estar contenido como un componente que constituye los materiales elásticos. Los ejemplos del monómero multifuncional incluyen divinil benceno, di(met)acrilato de butanodiol, (iso)cianurato de trialilo, (met)acrilato de alilo, itaconato de dialilo, ftalato de dialilo, etc. La cantidad del monómero multifuncional usado no es mayor del 10% en peso, preferiblemente no mayor del 5% en peso, más preferiblemente no mayor del 3% en peso, basado en el peso total de los materiales elásticos. Cuando la cantidad de monómero multifuncional usado es mayor del 10% en peso, el efecto de mejora de la rigidez de la composición de resina epoxi de la presente invención tiende a disminuir.

55 Para ajustar el peso molecular o grado de reticulación de los polímeros que constituyen los materiales elásticos, puede usarse un agente de transferencia de cadena y, por ejemplo, cabe mencionar mercaptano de alquilo C5 a C20. La cantidad del agente de transferencia de cadena usada no es mayor del 5% en peso, más preferiblemente no

mayor del 2% en peso, basada en el peso total del núcleo de partícula de caucho (B-1). No es preferible que la cantidad del agente de transferencia de cadena usada sea mayor del 5% en peso, porque aumentaría la cantidad de componentes no reticulados en el núcleo de partícula de caucho (B-1), lo que puede afectar negativamente a la resistencia al calor, la rigidez etc. de un producto de resina epoxi curado obtenido usando la composición de resina epoxi de la presente invención.

Como el núcleo de partícula de caucho (B-1), los materiales elásticos de tipo caucho de polisiloxano pueden sustituirse por, o usarse en combinación con, los materiales elásticos. Cuando se usan materiales elásticos de tipo caucho de polisiloxano como el núcleo de partícula de caucho (B-1), puede usarse caucho de polisiloxano compuesto por unidades sililoxi sustituido con di-alquilo o arilo tales como dimetil sililoxi, metilfenil sililoxi y difenil sililoxi. Cuando se usa el caucho de polisiloxano mencionado anteriormente, es preferible introducir previamente una estructura reticulada en el mismo usando un compuesto de alcoxi silano multifuncional parcialmente en combinación con el mismo durante la polimerización o haciendo reaccionar por radicales un compuesto de silano que tiene un grupo reactivo vinilo introducido en el mismo o usando otros métodos, si fuera necesario.

La capa de revestimiento (B-2) da afinidad para la resina epoxi, de manera que las partículas poliméricas similares al caucho (B) pueden dispersarse de forma estable en forma de partículas primarias en la resina epoxi.

El polímero que constituye la capa de revestimiento (B-2) se ha polimerizado por injerto con el polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (B-1) y se ha unido sustancialmente al polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (B-1). Se desea que preferiblemente no menos del 70% en peso, más preferiblemente no menos del 80% en peso y aún más preferiblemente no menos del 90% en peso del polímero que constituye la capa de revestimiento (B-2) esté unido al núcleo de partícula de caucho (B-1).

La capa de revestimiento (B-2) preferiblemente tiene la capacidad de hinchado o miscibilidad o afinidad por el medio orgánico (C) y la resina epoxi (A) descrita posteriormente. Dependiendo de las necesidades de uso, la capa de revestimiento (B-2) puede contener monómeros reactivos con la resina epoxi (A) o con un agente de curado incorporado para su uso. Un grupo funcional del monómero reactivo contenido en la capa de revestimiento (B-2) es preferiblemente uno que es capaz de reaccionar químicamente con la resina epoxi (A) o el agente de curado para formar una unión en las condiciones en las que la resina epoxi (A) se cura por reacción con el agente de curado.

Desde el punto de vista de disponibilidad y afinidad por el disolvente orgánico (C), el polímero que constituye la capa de revestimiento (B-2) es preferiblemente un polímero o copolímero obtenido copolimerizando al menos un componente seleccionado entre (met)acrilato de alquilo, un compuesto de vinilo aromático y un compuesto de cianuro de vinilo. Particularmente cuando se desea que la capa de revestimiento (B-2) sea químicamente reactiva en el momento de curar la resina epoxi, es preferible desde el punto de vista de alta reactividad con el grupo epoxi o el agente de curado epoxi que el polímero que constituye la capa de revestimiento (B-2) esté formado por al menos una clase de monómero seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos que tienen una cadena lateral reactiva, tales como (met)acrilato de hidroxialquilo, (met)acrilato de aminoalquilo y (met)acrilato de epoxialquilo, vinil éteres de epoxialquilo, derivados de ácido insaturados, derivados de (met)acrilamida y derivados de maleimida, además del (met)acrilato de alquilo, compuesto de vinilo aromático o compuesto de cianuro de vinilo.

El (met)acrilato de alquilo incluye, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, etc. El vinilo aromático incluye estireno,  $\alpha$ -metilestireno etc. El cianuro de vinilo incluye (met)acrilonitrilo, etc.

El (met)acrilato que tiene una cadena lateral reactiva incluye, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-aminoetilo y (met)acrilato de glicidilo. El vinil éter de epoxi alquilo incluye glicidil vinil éter. El derivado de ácido insaturado incluye ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados, anhídridos de ácido  $\alpha,\beta$ -insaturados, ácido(met)acrílico, ácido itacónico y ácido crotonico. El derivado de (met)acrilamida incluye (met)acrilamida (incluyendo derivados N-sustituidos del mismo). El derivado de maleimida incluye anhídrido maleico e imida maleica. Estos pueden usarse solos o en combinación de los mismos.

La proporción (en peso) del núcleo de partícula de caucho (B-1)/capa de revestimiento (B-2) en la partícula de polímero similar al caucho (B) está en el intervalo de preferiblemente 50/50 a 95/5, más preferiblemente de 60/40 a 90/10. Cuando la proporción (B-1)/(B-2) es distinta de 50/50 al disminuir la proporción del núcleo de partícula de caucho (B-1), el efecto de mejora de la rigidez de la composición de resina epoxi de la presente invención tiende a disminuir. Cuando la proporción es distinta de 95/5 al disminuir la proporción de la capa de revestimiento (B-2), ocurre fácilmente floculación en el momento de manipulación en el procedimiento de la presente invención, provocando un problema de operabilidad y, por lo tanto, no pueden obtenerse las propiedades físicas deseadas.

Las partículas de polímero similar al caucho (B) pueden producirse por un método conocido en la técnica, tal como polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, micro-polimerización en suspensión etc. En particular, es preferible un procedimiento de polimerización en emulsión.

Un emulsionante o dispersión usada en el medio acuoso es preferiblemente uno cuya estabilidad en emulsión no se ve deteriorada incluso aunque el látex acuoso sea neutro. Los ejemplos concretos incluyen sales de metales alcalinos o sales de amonio de diversos ácidos tales como ácido alquil o aril sulfónico representado por ácido

5 dioctilsulfosuccínico y ácido dodecilbencenosulfónico, ácido alquil o aril éter sulfónico, ácido alquil o aril sulfúrico representado por ácido dodecilsulfúrico, ácido alquil o aril éter sulfúrico, ácido fosfórico sustituido con alquilo o arilo, ácido fosfórico sustituido con alquil o aril éter, ácido N-alquil o aril sarcosina representado por ácido dodecil sarcosina, ácido alquil o aril carboxílico representado por ácido oleico y ácido esteárico, y alquil o aril éter de ácidos carboxílicos, emulsionantes no iónicos o dispersión tal como polietilenglicoles sustituidos con alquilo o arilo, y dispersión tales como alcoholes polivinílicos, celulosa sustituida con alquilo, polivinil pirrolidona, y derivados de ácido poliacrílico. Estos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de los mismos.

10 De acuerdo con una realización preferible de la presente invención, el emulsionante o dispersante se usa más preferiblemente en la cantidad mínima en un intervalo tal que la estabilidad de dispersión no se ve impedida en el procedimiento de producir el látex de partículas poliméricas similares al caucho (B). En el procedimiento de producción de la presente invención, más preferiblemente, el emulsionante o dispersante tiene las propiedades del emulsionante o dispersante del que se extrae, y se lava con una capa acuosa en una extensión tal que la cantidad residual no influye en las propiedades físicas de la composición de resina epoxi a producir.

15 En el procedimiento para producir la composición de resina epoxi de la presente invención, el diámetro de las partículas de polímero similar al caucho (B) no está particularmente limitado siempre y cuando las partículas poliméricas similares al caucho (B) puedan obtenerse de forma estable en forma de un látex acuoso, pero desde el punto de vista de productividad industrial, el diámetro promedio de partícula es preferiblemente de aproximadamente 0,03 a 2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de aproximadamente 0,05 a 1  $\mu\text{m}$ , para una producción más fácil.

20 En el procedimiento para producir la composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención, el contenido de las partículas poliméricas similares al caucho (B) no está particularmente limitado. La composición de resina epoxi resultante puede usarse también como una mezcla madre que se usa después de haberla diluido con una resina epoxi para alcanzar una cantidad deseada de las partículas poliméricas similares al caucho (B). La resina epoxi usada en dilución puede ser de la misma clase, o diferente si fuera necesario, que la resina epoxi (A) en la composición. Suponiendo que la cantidad total de la resina epoxi (A) y de partículas poliméricas similares al caucho (B) en la composición de resina epoxi es del 100% en peso, el contenido de las partículas poliméricas similares al caucho (B) es por ejemplo del 0,5 al 80% en peso, preferiblemente del 1 al 70% en peso, más preferiblemente del 3 al 60% en peso, aún más preferiblemente del 3 al 50% en peso. Cuando la cantidad de partículas de polímero similar al caucho (B) es menor del 0,5% en peso, el efecto de mejora de la rigidez de la composición de resina epoxi de la presente invención tiende a disminuir, mientras que cuando la cantidad es mayor del 80% en peso, la viscosidad de la composición de resina epoxi tiende a aumentar significativamente para impedir la operación en el procedimiento.

35 El medio orgánico (C) que muestra solubilidad parcial en agua, usado en la presente invención, debería ser un medio orgánico que consiga la mezcla sin coagular ni precipitar las partículas poliméricas similares al caucho (B), cuando un látex acuoso de las partículas poliméricas similares al caucho (B) se pone en contacto con el medio orgánico (C),

40 El medio orgánico (C) que muestra solubilidad parcial en agua, usado en la presente invención, es al menos una clase de disolvente orgánico o una mezcla de los mismos, preferiblemente un disolvente orgánico o un disolvente orgánico mixto en el que la solubilidad del agua en el disolvente orgánico (C) a 25°C es del 9 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 30% en peso. Cuando la solubilidad del agua en el disolvente orgánico (C) es mayor del 40% en peso, las partículas poliméricas similares al caucho (B) coagulan fácilmente impidiendo el procedimiento tras la mezcla del medio orgánico (C) con el látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B), y la cantidad de agua en la mezcla (F) a medida que la capa orgánica tiende a aumentar. Cuando la solubilidad del agua es menor del 9% en peso, una mayor cantidad de las partículas de polímero similar al caucho (B) tiende a permanecer en la capa acuosa incluso después de que el medio orgánico (D) se mezcle con esta.

45 El medio orgánico (C) es preferiblemente al menos una clase de disolvente orgánico que satisface la solubilidad en agua dentro del intervalo anterior, seleccionado entre ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, dietil cetona y metil isobutil cetona, alcoholes tales como etanol, (iso)propanol y butanol, éteres tales como tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxano y éter dietílico, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y cloroformo, o una mezcla de los mismos. Especialmente, es particularmente preferible un disolvente orgánico mixto que contiene metil etil cetona en una cantidad de preferiblemente al menos el 50% en peso, más preferiblemente al menos el 75% en peso.

55 La cantidad del medio orgánico (C) puede variarse dependiendo del tipo de las partículas poliméricas similares al caucho (B) y la cantidad de las partículas poliméricas similares al caucho (B) en el látex acuoso de (B), pero es preferiblemente de 50 a 350 partes en peso, más preferiblemente de 70 a 250 partes en peso, aún más preferiblemente de 50 a 200 partes en peso, respecto a 100 partes en peso del látex de las partículas poliméricas similares al caucho (B). Cuando la cantidad del medio orgánico (C) es menor de 50 partes en peso, la cantidad del medio orgánico (C) que forma la capa de medio orgánico tiende a disminuir dependiendo del tipo de medio orgánico (C), haciendo así que la manipulación de la capa de medio orgánico sea difícil. Cuando la cantidad es mayor de 350 partes en peso, la cantidad del disolvente orgánico (C) retirada aumenta, reduciendo así la eficacia de producción.

El disolvente orgánico (D) que tiene menor solubilidad parcial en agua que (C) es preferiblemente un disolvente orgánico, o una mezcla de dos o más disolventes orgánicos, en el que la solubilidad del agua en el disolvente orgánico (D) a 25°C no es mayor del 8% en peso, preferiblemente no mayor del 6% en peso, más preferiblemente no mayor del 4% en peso. Cuando la solubilidad del agua en el medio orgánico (D) es mayor del 9% en peso, el efecto de promover la separación de la capa orgánica de la capa acuosa puede ser insuficiente.

El medio orgánico (D) es preferiblemente al menos una clase de disolvente orgánico que satisface la solubilidad en agua dentro del intervalo anterior, seleccionado de ésteres tales como acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo, cetonas tales como dietil cetona y metil isobutil cetona, éteres tales como éter dietílico y éter butílico, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y cloroformo, o una mezcla de los mismos.

El medio orgánico (D) puede usarse en una cantidad tal que sea efectivo para promover la separación de la capa de medio orgánico de la capa acuosa. Suponiendo que la cantidad del medio orgánico (C) es 100 partes en peso, la cantidad del medio orgánico (D) es preferiblemente de 20 a 1000 partes en peso, más preferiblemente de 50 a 400 partes en peso, aún más preferiblemente de 50 a 200 partes en peso. Cuando la cantidad del medio orgánico (D) es menor de 20 partes en peso, el efecto de promover la separación de la capa orgánica de la capa acuosa tiende a ser insuficiente, mientras que cuando la cantidad es mayor de 1000 partes en peso, la cantidad del medio orgánico retirado tiende a aumentar, reduciendo de esta manera la eficiencia de producción.

La combinación del medio orgánico (C) y el medio orgánico (D) es preferiblemente una combinación de (C) y (D) que satisface los requisitos anteriores y que no forma una mezcla azeotrópica de dos componentes, desde el punto de vista de facilitar la recuperación, separación y reutilización del medio orgánico en la producción industrial. Tal combinación incluye, por ejemplo, una combinación de metil etil cetona y metil isobutil cetona, pero la presente invención no se limita a esto.

En el procedimiento para producir la composición de resina epoxi en la presente invención, las partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenidas en forma de un látex acuoso se separan eficientemente del agua sin aislarlas como un material coagulado, y después se mezclan con la resina epoxi (A). Específicamente, desde el estado del látex acuoso que tiene las partículas poliméricas similares al caucho (B) dispersadas en la capa acuosa, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se extraen una vez como la dispersión (F) que tiene las partículas poliméricas similares al caucho (B) dispersadas de forma estable en una capa compuesta por dos clases de medios orgánicos (C) y (D) (denominados en lo sucesivo en este documento como la capa mixta de medio orgánico) y después se mezcla con la resina epoxi (A).

En otras palabras, se ponen en contacto dos clases de medios orgánicos (C) y (D) que tienen diferente solubilidad parcial en agua que satisfacen los requisitos de la presente invención, sucesivamente, con el látex acuoso de las partículas poliméricas similares al caucho (B) de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, separando de esta manera la mezcla en un corto tiempo en dos capas que comprenden una capa de los medios orgánicos (C) y (D) (capa mixta de medio orgánico) y una capa basada principalmente en agua (denominada en lo sucesivo en este documento como la capa acuosa). Las partículas poliméricas similares al caucho (B), de esta manera, pueden retirarse como una dispersión (F) que tiene (B) dispersado de forma estable en la capa mixta de medio orgánico constituida por los medios orgánicos (C) y (D).

En la presente invención, el látex acuoso de las partículas poliméricas similares al caucho (B) se pone en contacto, en primer lugar, con el medio orgánico (C) que muestra solubilidad parcial en agua, para formar una mezcla (denominada en lo sucesivo en este documento como mezcla (E)) que tiene las partículas de polímero similar al caucho (B) extraídas de la capa acuosa derivada de látex a la capa basada en el medio orgánico (C). En esta etapa, el agua derivada del látex acuoso de las partículas poliméricas similares al caucho (B) forma una capa acuosa en la mezcla (E), y una parte de esta capa acuosa, o sustancialmente una gran parte de la misma dependiendo del caso, se emulsiona, dispersa y mezcla en la capa basada en el medio orgánico (G) que contiene las partículas de polímero similar al caucho (B) extraídas, de manera que el agua mezclada apenas se separa, incluso aunque la mezcla se deje durante un largo tiempo.

Después, el medio orgánico (D) que tiene menor solubilidad parcial en agua que el medio orgánico (C), en otras palabras, es más hidrófobo, se pone en contacto con la mezcla (E) así obtenida, con lo que el agua emulsionada, dispersada y mezclada en la capa basada en el medio orgánico (C) puede separarse. Por contacto con el medio orgánico (D) altamente hidrófobo, aumenta la hidrofobia de la capa mixta de medio orgánico formada mezclando los medios orgánicos (C) y (D), y en una capa basada en el medio orgánico (C) en la mezcla (E), una gran cantidad de agua emulsionada y dispersada derivada del látex de partículas poliméricas similares al caucho (B) se excluye (de la capa orgánica) a la capa acuosa, y se evita que una parte de la capa acuosa se re-emulsione, disperse o mezcle en la capa mixta de medio orgánico, o se evita que la capa mixta de medio orgánico se emulsione y disperse en la capa acuosa.

La capa mixta de medio orgánico así obtenida, en concreto, la dispersión (F) que comprende las partículas de polímero similar al caucho (B) y un medio orgánico mixto de los medios orgánicos (C) y (D), ocurre en un estado tal que el polímero similar al caucho (B) se dispersa de forma estable en el medio orgánico mixto de los medios

orgánicos (C) y (D). En una realización preferible de la presente invención, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se dispersan sustancialmente como partículas primarias en la dispersión (F).

5 La cantidad de partículas poliméricas similares al caucho (B') contenidas en la capa acuosa separada por este procedimiento preferiblemente no es mayor del 5% en peso, más preferiblemente no mayor del 3% en peso, basado en la cantidad total de partículas de polímero similar al caucho (B), y lo más preferiblemente las partículas poliméricas similares al caucho (B) no están contenidas sustancialmente.

10 Cuando el medio orgánico (D) más hidrófobo (que el medio orgánico (C)) se pone en contacto con el látex acuoso de las partículas de polímero similar al caucho (B) antes de que el medio orgánico (C) que muestra solubilidad parcial en agua se ponga en contacto con el látex acuoso, no puede obtenerse la mezcla (E) que tiene las partículas de polímero similar al caucho (B) extraídas en el medio orgánico basado en el medio orgánico (D).

El contacto en el procedimiento anterior incluye no solo el contacto en la interfaz entre el látex acuoso de las partículas de polímero similar al caucho (B), el medio orgánico (C) o la mezcla (E) y el medio orgánico (D), sino también mezclar los dos en condiciones de agitación suave, y no se requiere un dispositivo o método especial, y puede usarse un dispositivo o método que consiga las condiciones de mezcla adecuadas.

15 Posteriormente, la dispersión (F) obtenida mediante estos procedimientos se mezcla con la resina epoxi (A). Esta mezcla puede conseguirse fácilmente por un método conocido sin usar un equipo o método especial. La mezcla puede realizarse por ejemplo por un método o en las condiciones usadas para disolver una resina epoxi en un disolvente orgánico. En una serie de estos procedimientos, las partículas poliméricas similares al caucho (B) no provocan una aglomeración irreversible, y antes y después de la mezcla con la resina epoxi (A), las partículas poliméricas similares al caucho (B) mantienen un estado finamente dispersado. En una realización preferible de la presente invención, las partículas poliméricas similares al caucho (B) mantienen un estado dispersado independientemente de partículas sustancialmente primarias antes y después de la mezcla con la resina epoxi (A).

20 Adicionalmente, los componentes volátiles basados en los medios orgánicos (C) y (D) se retiran de la mezcla de la dispersión (F) y resina epoxi (A), con lo que puede obtenerse la composición de resina epoxi deseada que mantiene una dispersión fina de las partículas poliméricas similares al caucho (B) en la resina epoxi (A). Como el método para retirar los componentes volátiles, son aplicables métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el método incluye, pero sin que ello pretenda ser limitante, un método discontinuo en el que la mezcla se introduce en un recipiente y se calienta a presión normal o a presión reducida para destilar los componentes volátiles, un método en el que un gas seco se pone en contacto con la mezcla, un método continuo en el que se usa un evaporador de tipo película fina, y un método en el que se usa una extrusora equipada con un dispositivo de volatilización o un recipiente de agitación continua. Las condiciones tales como la temperatura y el tiempo necesario para retirar los componentes volátiles pueden seleccionarse adecuadamente en un intervalo tal que la resina epoxi (A) no se hace reaccionar y las calidades no se deterioran.

25 Dependiendo del uso final, la composición de resina epoxi que puede obtenerse en la presente invención puede usarse sin retirar los medios orgánicos (C) y (D), y también en este caso, las partículas poliméricas similares al caucho (B) pueden dispersarse sin aglomeración en una disolución de la resina epoxi (A) en el medio orgánico mixto de los medios orgánicos (C) y (D) restantes. La cantidad de los medios orgánicos (C) y (D) restantes en la composición de resina epoxi puede seleccionarse en un intervalo apropiado, dependiendo del uso de la composición de resina epoxi.

40 Otro aspecto de la presente invención es que los contaminantes tales como un emulsionante usado en general en la producción del látex de partículas de polímero similar al caucho (B) y capaz de ejercer una influencia dañina sobre la resina epoxi (A) pueden retirarse fácilmente. En una realización más preferible de la presente invención, los contaminantes pueden reducirse o retirarse por extracción de los contaminantes de la dispersión (F) resultante en la capa acuosa por lavado con agua al menos una vez antes de mezclar la dispersión (F) con la resina epoxi (A).  
45 Cuando es necesario un mayor grado de retirada de los contaminantes, la mezcla (E) puede lavarse con agua al menos una vez después de que la mezcla (E) se obtenga por puesta en contacto y mezcla de las partículas poliméricas similares al caucho (B) con el medio orgánico (C) y antes de que el medio orgánico (D) se ponga en contacto y se mezcle con la mezcla (E).

50 La temperatura a la que el medio orgánico (C) se mezcla con las partículas de polímero similar al caucho (B) debería ajustarse en un intervalo tal que el efecto de la presente invención no se deteriore, porque la solubilidad parcial puede cambiarse dependiendo del tipo de disolvente orgánico (C) para cambiar la solubilidad parcial en agua. Utilizando este aspecto, la temperatura puede ajustarse adecuadamente para separar la capa orgánica de la capa acuosa en un estado preferible.

55 En la presente invención, como se ha descrito anteriormente, cuando las partículas poliméricas similares al caucho (B) se tienen que mezclar y dispersar en la resina epoxi (A), las partículas poliméricas similares al caucho (B) se extraen eficientemente como la dispersión (F) que contiene las partículas de polímero dispersadas de forma estable en el medio orgánico, sin aislar las partículas poliméricas similares al caucho (B) como un material coagulado, con lo que las partículas poliméricas similares al caucho (B) pueden dispersarse en la resina epoxi (A) mientras se



5 mantiene una dispersión fina de las mismas sin requerir una agitación mecánica fuerte, etc. Además, la cantidad de agua a separar de la mezcla de la resina epoxi (A) y las partículas poliméricas similares al caucho (B) puede suprimirse significativamente en comparación con un método convencional, ocasionando así una ventaja industrial en la eficiencia de producción. En el procedimiento, no es necesario añadir electrolitos solubles en agua que pueden ser contaminantes, y un emulsionante añadido a las partículas poliméricas similares al caucho (B), y contaminantes tales como compuestos iónicos y los compuestos solubles en agua pueden reducirse o retirarse fácilmente.

10 La composición de resina epoxi producida por el método de la presente invención descrito anteriormente puede aplicarse en diversos usos donde se usa normalmente la resina epoxi, por ejemplo en pinturas, agentes de revestimiento, materiales compuestos reforzados con fibra o carga tales como partes de avión, artículos deportivos, o materiales estructurales, adhesivos, agentes aglutinantes, y materiales electrónicos tales como un sellante semiconductor o un sustrato para circuito electrónico, sustituyendo la composición de la presente invención por una parte o toda la resina epoxi, para dar un producto curado con excelente estabilidad del estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) y menos contaminante en la composición de resina epoxi o en el producto curado.

15 [Ejemplos]

La presente invención se describe en detalle por referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no se limita a esto. A menos que se especifique otra cosa, los términos "partes" y "%" en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se refieren a "partes en peso" y "% en peso", respectivamente.

Los significados de las abreviaturas son los siguientes:

20 MEK: metil etil cetona

MIBK: metil isobutil cetona

En primer lugar, se describen a continuación los métodos de medición analíticos descritos en los Ejemplos.

[1] Cuantificación del componente de partícula de polímero similar al caucho (B) contenido en la capa acuosa

25 Se tomó una parte de la capa acuosa descargada por un método descrito en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos y se secó suficientemente a 120°C, y se determinó la cantidad de componentes insolubles en metanol en los residuos resultantes como la cantidad del componente de partícula de polímero similar al caucho (B) contenido en la capa acuosa.

[2] Estado dispersado de las partículas poliméricas similares al caucho (B) en la resina epoxi (A)

30 La composición de resina epoxi obtenida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se curó, y el producto curado se observó con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) por un método de sección ultrafina para juzgar el estado dispersado de las partículas poliméricas similares al caucho (B).

[2-1] Curado de la composición de resina epoxi

35 Se mezclaron 25 g de la composición de resina epoxi obtenida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos con 75 g de la misma resina epoxi (Epicote 821) y después se mezclaron con agitación con 6 g de piperidina (fabricada por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) como un agente de curado. Esta mezcla se dejó en un horno de secado por vacío y se desespumó en primer lugar en una atmósfera de nitrógeno y después a presión reducida a 60°C durante 10 minutos. Posteriormente, esta mezcla se vertió en un molde cuyas dimensiones eran 100 x 150 x 3 mm y se mantuvo a 120°C durante 16 horas para dar un producto curado.

40 [2-2] Observación del estado dispersado de las partículas poliméricas similares al caucho (B) con un microscopio electrónico de transmisión

45 Una parte del producto moldeado resultante se cortó, y después las partículas poliméricas similares al caucho (B) se tiñeron con óxido de osmio, se cortó una sección fina de las mismas y se observó a un aumento de 40.000x con un microscopio electrónico de transmisión (JEM-1200EX fabricado por JEOL, Ltd.), y se evaluó el estado dispersado de las partículas poliméricas similares al caucho (B) en el producto curado de resina epoxi usando como un indicador de la proporción (%) de dispersión de partículas calculada por el siguiente método.

Bueno: la proporción de dispersión de partículas era del 90% o mayor.

No bueno: la proporción de dispersión de partículas era menor del 90%.

[2-3] Cálculo de la proporción de dispersión de partículas

50 En la fotografía TEM obtenida, se seleccionaron aleatoriamente cuatro cuadrados de 5 cm de lado, y se determinó el número total  $B_0$  de partículas poliméricas similares al caucho (B) y el número  $B_1$  de partículas poliméricas similares

al caucho (B) en la forma donde tres o más partículas poliméricas se pusieron en contacto entre sí (cuando una cierta partícula de polímero similar al caucho (B) se pone en contacto con "n" partículas poliméricas, el número de partículas poliméricas que entran en contacto entre sí se consideró que era "n"), y se calculó la proporción de dispersión de partículas de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$5 \quad \text{Proporción de dispersión de partículas (\%)} = (1 - (B_1 / B_0)) \times 100$$

[3] Cantidad de emulsionante restante

La cantidad de emulsionante restante se determinó midiendo la cantidad del emulsionante restante en la dispersión (F) antes de la mezcla con la resina epoxi (A) y expresando después la cantidad como una proporción (% en peso) relativa a la cantidad (= 100% en peso) del emulsionante usado en la polimerización de las partículas de polímero similar al caucho (B).

[3-1] Pretratamiento de las muestras

En un método descrito en los Ejemplos, se recogieron 5 ml de la dispersión (F) antes de mezclar con la resina epoxi (A), se evaporaron a sequedad, se introdujeron junto con 50 ml de etanol en un vaso de precipitados, y se agitaron durante 10 minutos, y el sobrenadante se usó como una muestra a analizar por el método del azul de metileno.

15 [3-2] Método del azul de metileno

Se introdujeron 30 ml de agua, 10 ml de disolución alcalina de borato sódico y 5 ml de disolución de azul de metileno (disolución acuosa al 0,025%) en un embudo de decantación. Se añadieron 20 ml de cloroformo al mismo y se agitó durante de 3 a 5 minutos, para separar y retirar la capa de cloroformo. El procedimiento anterior de añadir y retirar el cloroformo se repitió hasta que desapareció la coloración de la capa de cloroformo. Después, se añadieron al mismo 20 3 ml de ácido sulfúrico diluido (disolución acuosa al 2,9%), 20 ml de cloroformo y 2 ml de la muestra preparada en (1) y se agitó durante de 3 a 5 minutos, y la capa de cloroformo se midió para su absorción a 650 nm con un espectrofotómetro (espectrofotómetro UV-2200 fabricado por Shimadzu Corporation) para determinar la cantidad del emulsionante que queda en la dispersión (F) antes de mezclarla con la resina epoxi (A). La disolución alcalina de borato sódico se preparó mezclando 500 ml de hidróxido sódico al 0,4% con 500 ml de tetraborato sódico acuoso-10H<sub>2</sub>O al 1,9%.

[4] Valor equivalente de epoxi (VEE)

Se midió el valor equivalente de epoxi (VEE) de la composición de resina epoxi obtenida en el método descrito en los Ejemplos de acuerdo con JIS K-7236.

En lo sucesivo en la presente memoria, se describen ejemplos del procedimiento para producir la composición de resina epoxi reforzada de la presente invención.

<Ejemplo 1 de Producción> Producción de partículas poliméricas similares al caucho (B)

Se introdujeron 200 partes de agua, 0,03 partes de fosfato tripotásico, 0,25 partes de dihidrogenofosfato potásico, 0,002 partes de ácido etilendiaminatetraacético, 0,001 partes de sulfato ferroso y 1,5 partes de dodecibencenosulfonato sódico en un recipiente de polimerización resistente a presión de 100 l y se purgaron 35 suficientemente con nitrógeno con agitación para retirar el oxígeno, y después se introdujeron 75 partes de butadieno y 25 partes de estireno en el sistema y calentó a 45°C. La polimerización se inició introduciendo 0,015 partes de hidroperóxido de p-mentano y después 0,04 partes de formaldehído sulfoxilato sódico. Cuatro horas después de que se iniciara la polimerización, se introdujeron 0,01 partes de hidroperóxido de p-mentano, 0,0015 partes de ácido etilendiaminatetraacético y 0,001 partes de sulfato ferroso. Diez horas después de que se iniciara la polimerización, se retiró el monómero restante por volatilización a presión reducida para terminar la polimerización. La proporción de conversión de polimerización era del 98%, y el diámetro de partícula promedio del látex de caucho de estireno-butadieno resultante era de 0,1 μm.

Se introdujeron 1300 g del látex de caucho anterior (que contenía 420 g de partículas de caucho de estireno-butadieno y que contenía un emulsionante de dodecibencenosulfonato sódico en una cantidad del 1,5% en peso relativo al contenido de sólidos del caucho) y 440 g de agua pura en el sistema, y la mezcla se purgó con nitrógeno y se agitó a 70°C. Después se añadieron 1,2 g de azobisisobutironitrilo (AIBN), una mezcla de 54 g de estireno, 72 g de metacrilato de metilo, 36 g de acrilonitrilo y 18 g de metacrilato de glicidilo continuamente durante 3 horas y se polimerizó por injerto. Después de esta adición, la mezcla se agitó durante 2 horas más para terminar la reacción, para dar el látex de partículas de polímero similar al caucho (B). La proporción de conversión de polimerización era de 99,5%. El látex resultante se usó tal cual.

<Ejemplo 1> Producción de una composición de epoxi modificada

Se introdujeron 500 g de metil etil cetona (denominada en lo sucesivo en la presente memoria MEK; solubilidad en agua a 25°C, 11% en peso) como un componente de medio orgánico (C) en un recipiente de vidrio de 3 l mantenido a 25°C, y se añadieron al mismo 420 g del látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en

el Ejemplo 1 de Producción y se agitó. Se añadieron 450 g de metil isobutil cetona (denominada en lo sucesivo en la presente memoria MIBK; solubilidad en agua a 25°C, 2% en peso) como un medio orgánico (D) a la mezcla (E) resultante de las partículas poliméricas similares al caucho (B) y el medio orgánico (C) con agitación. Se observó la separación del agua de la capa mixta de medio orgánico. Después de la adición de MIBK, se añadieron 210 g de agua a la misma y se agitó. Después de que se terminara la agitación, la mezcla se dejó reposar durante 30 minutos, se descargó la capa acuosa, y se recuperó la dispersión (F). La capa acuosa descargada era 460 g. En la capa acuosa separada, las partículas poliméricas similares al caucho (B) no se reconocieron.

Después, la dispersión (F) resultante se mezcló con 340 g de resina epoxi (A) (Epicote 828 (TM, fabricado por Japan Epoxi resin Co., Ltd.)), y después los componentes volátiles se destilaron a 80°C durante 4 horas a presión reducida, para dar una composición de resina epoxi que tiene las partículas poliméricas similares al caucho (B) dispersadas en la resina epoxi (A). En esta mezcla de la dispersión (F) con la resina epoxi (A), se usó mezcla por agitación y no se requirió agitación mecánica fuerte (agitación bajo cizalla).

Se observó el estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) en un producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi y, como resultado, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se dispersaron uniformemente sin aglomeración. El valor de epoxi (VEE) era de 245 g/eq.

<Ejemplo 1-1 Comparativo>

Se introdujeron 500 g de metil etil cetona (MEK) como un medio orgánico (C) en un recipiente de vidrio de 3 l mantenido a 25°C, y se añadieron al mismo 420 g del látex acuoso de partículas de polímero similar al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción y se agitó. Se añadieron 450 g de MEK de nuevo a la mezcla (E) resultante con agitación. Después de la adición de MEK, se añadieron 210 g de agua a la misma y se agitó. La agitación se terminó y la mezcla se dejó reposar durante 30 minutos. A diferencia del Ejemplo 1, se observó que apenas se formó una capa acuosa, y la capa de medio orgánico se había emulsionado para indicar que estaba contenida una gran cantidad de agua. Se puso de manifiesto que la eficacia de separación del agua era peor que en el Ejemplo 1 correspondiente.

Se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para intentar obtener una composición de resina epoxi que tuviera las partículas poliméricas similares al caucho (B) mezcladas en la resina epoxi (A), pero quedaba una gran cantidad de agua en la resina epoxi, y no pudo obtenerse la composición de resina epoxi deseada como se muestra en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 1-2 Comparativo>

Se introdujeron 500 g de metil etil cetona (MEK) como un medio orgánico (C) en un recipiente de vidrio de 3 l mantenido a 25°C, y se añadieron al mismo 420 g del látex acuoso de partículas de polímero similar al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción y se agitó. Se añadieron 210 g de agua a la mezcla (E) resultante con agitación. La agitación se terminó y la mezcla se dejó reposar durante 30 minutos. Se observó que apenas se formó una capa acuosa, y la capa de medio orgánico se había emulsionado para indicar que estaba contenida una gran cantidad de agua. Se puso de manifiesto que la eficacia de separación de agua era peor que en el Ejemplo 1 correspondiente.

<Ejemplo 1-3 Comparativo>

Se introdujeron 500 g de metil etil cetona (MEK) como un medio orgánico (C) en un recipiente de vidrio de 3 l mantenido a 25°C, y se añadieron al mismo 420 g del látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción y se agitó. La agitación se terminó y la mezcla (E) se dejó durante 12 horas. La mezcla (E) se había emulsionado, apenas se observó progreso de la separación de agua, y no se formó una capa acuosa.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 1-1 Comparativo	Ejemplo 1-2 Comparativo	Ejemplo 1-3 Comparativo
Disolvente orgánico (C)	MEK	MEK	MEK	MEK
Solubilidad de agua en el disolvente orgánico (C)	11%	11%	11%	11%
Cantidad de (C) introducida	500 g	500 g	500 g	500 g
Cantidad de (B) introducida	420 g	420 g	420 g	420 g
Cantidad de agua añadida	-	-	-	-

	Ejemplo 1	Ejemplo 1-1 Comparativo	Ejemplo 1-2 Comparativo	Ejemplo 1-3 Comparativo
Disolvente orgánico (D)	MIBK	MEK	-	-
Solubilidad de agua en el disolvente orgánico (D)	2%	11%	-	-
Cantidad de (D) añadida	450 g	450 g	-	-
Número de veces que la dispersión (F) se lavó con agua <cantidad de agua añadida>	1 <210 g>	1 <210 g>	1 <210 g>	ninguno
Separabilidad del agua después del reposo	buena	No buena	no buena	no buena
Contenido de partículas poliméricas similares al caucho (B) en la capa acuosa	no detectado	-	-	-
Estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) en un producto curado de composición de resina epoxi	bueno	-	-	-

<Ejemplo 2>

Se mezclaron 252 g de látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) en un disolvente mixto de 306 g de metil etil cetona (MEK) y 34 g de metil isobutil cetona (MIBK) (solubilidad de agua en el disolvente mixto a 25°C, 10% en peso) como un medio orgánico (C) con agitación con una paleta agitadora con un álabe de 3 niveles en un recipiente de mezcla de 1 l mantenido a 25°C. Se añadieron 126 g de agua al mismo y se agitó. Mientras se agitaba la mezcla (E) resultante, se añadieron 340 g de MIBK a la misma como un medio orgánico (D). La agitación se terminó, después la mezcla se dejó reposar durante 30 minutos, se descargó la capa acuosa, y se recuperó la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, no se reconocieron las partículas poliméricas similares al caucho (B), y las partículas de polímero similar al caucho (B) podían extraerse completamente en la capa de medio orgánico.

De la misma manera que en el Ejemplo 1, la dispersión (F) resultante se mezcló con 204 g de resina epoxi (Epicote 828), y después los componentes volátiles se retiraron por destilación a presión reducida, con lo que se obtuvo una composición de resina epoxi.

Se observó el estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) en un producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, y como resultado, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se dispersaron uniformemente sin aglomeración. La cantidad del emulsionante que queda en la dispersión (F) era del 49% en peso basada en la cantidad del emulsionante añadido en el momento de la producción del látex de partículas de polímero similar al caucho (B).

<Ejemplo 2-1 Comparativo>

Se introdujeron 340 g de metil isobutil cetona (solubilidad de agua a 25°C, 2,0% en peso) como un medio orgánico en un recipiente de mezcla de 1 l mantenido a 25°C, y se mezclaron en su interior 252 g del látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción con agitación con una paleta agitadora con un álabe de 3 niveles. Se añadieron 126 g de agua al mismo y se agitó. Una vez terminada la agitación, pudo confirmarse la separación de capa de MIBK de la capa acuosa, pero las partículas poliméricas similares al caucho (B) no estaban presentes en la capa de MIBK, y las partículas poliméricas similares al caucho (B) no pudieron extraerse en la capa de MIBK.

<Ejemplo 2-2 Comparativo>

Se introdujeron 340 g de acetona (disolvente soluble en agua disuelto mutuamente en agua en una proporción arbitraria, es decir, que tiene una solubilidad en agua de ∞ a 25°C) en un recipiente de mezcla de 1 l mantenido a 25°C, y se mezclaron en su interior 252 g del látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción con agitación con una paleta agitadora con un álabe de 3 niveles. Las partículas

poliméricas similares al caucho (B) se aglomeraron para generar un gran número de materiales aglomerados grandes que hacían difícil la agitación.

<Ejemplo 3>

- 5 Se introdujeron un disolvente mixto de 288 g de metil etil cetona y 52 g de metil isobutil cetona (solubilidad de agua en el disolvente mixto a 25°C, 9,2% en peso) como el medio orgánico (C) en un recipiente de mezcla de 1 l mantenido a 25°C, y se mezclaron en su interior 252 g del látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción con agitación con una paleta agitadora con un álabe de 3 niveles. Se añadieron 126 g de agua al mismo y se agitó. Se añadieron 340 g de MIBK como el medio orgánico (D) en la mezcla (E) resultante con agitación. Una vez terminada la agitación, la mezcla se dejó reposar durante 30 minutos, se descargó la capa acuosa, y se obtuvo la dispersión (F). El contenido de las partículas poliméricas similares al caucho (B) en la capa acuosa era del 1,2% en peso.
- 10

[Tabla 2]

	Ejemplo 2	Ejemplo 2-1 Comparativo	Ejemplo 2-2 Comparativo	Ejemplo 3
Disolvente orgánico ©	MEK (90) MIBK (10)	MIBK	acetona	MEK (84,7) MIBK (15,3)
Solubilidad de agua en el disolvente orgánico (C)	10%	2,0%	∞	9,2%
Cantidad de (C) introducida	340 g	340 g	340 g	500 g
Cantidad de (B) introducida	252 g	252 g	252 g	420 g
Cantidad de agua añadida	126 g	126 g	-	126 g
Disolvente orgánico (D)	MIBK	-	-	MIBK
Solubilidad de agua en el disolvente orgánico (D)	2%	-	-	2%
Cantidad de (D) añadida	340 g	-	-	340 g
Número de veces que la dispersión (F) se lavó con agua <cantidad de agua añadida>	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
Separabilidad del agua después del reposo	buena	buena	no buena agitación inviable debido a floculación de (B)	buena
Contenido de partículas poliméricas similares al caucho (B) en la capa acuosa	no detectado	100% en peso	-	1,2% en peso
Cantidad del emulsionante restante en la dispersión (F)	49%	-	-	-
Estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) en un producto curado de composición de resina epoxi	bueno	-	-	-

<Ejemplo 4>

- 15 Se introdujeron 365 g de metil etil cetona (MEK) (solubilidad de agua a 25°C, 11% en peso) como el medio orgánico (C) en un recipiente de vidrio de 1 l a temperatura ambiente, y se mezclaron con él 252 g del látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción con agitación. Se añadieron

400 g de metil isobutil cetona (MIBK) como el medio orgánico (D) a la mezcla (E) resultante con agitación. Se le añadieron 252 g de agua al mismo y se agitó. Una vez terminada la agitación, la mezcla se dejó reposar durante 30 minutos, se descargó la capa acuosa, y se obtuvo la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, no estaban contenidas las partículas de polímero similar al caucho (B). De nuevo, se añadieron 400 g de agua y se mezclaron con la dispersión (F). Después de que la mezcla se dejara reposar durante 60 minutos, se descargó la capa acuosa y se obtuvo la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, tampoco estaban contenidas las partículas poliméricas similares al caucho (B).

De la misma manera que en el Ejemplo 1, la dispersión (F) resultante se mezcló con 204 g de resina epoxi (Epicote 828), y después los componentes volátiles se retiraron por destilación a presión reducida, con lo que se obtuvo una composición de resina epoxi.

Se observó el estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) en un producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, y como resultado, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se dispersaron uniformemente sin aglomeración. La cantidad del emulsionante que queda en la dispersión (F) era del 26% en peso basado en la cantidad del emulsionante añadido al látex.

<Ejemplo 5>

Se introdujeron 340 g de metil etil cetona (MEK) en un recipiente de mezcla de 1 l mantenido a 25°C, y se mezclaron con la misma 252 g del látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción con agitación con una paleta agitadora con un álabe de 3 niveles, y después se terminó la agitación. Se añadieron 126 g de agua al mismo y se agitó. Se añadieron 400 g de metil isobutil cetona como el medio orgánico (D) a la mezcla (E) resultante con agitación. Una vez terminada la agitación, la mezcla se dejó reposar durante 30 minutos, se descargó la capa acuosa, y se obtuvo la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, no estaban contenidas las partículas de polímero similar al caucho (B). De nuevo, se añadieron 400 g de agua y se mezclaron con la dispersión (F). Después de que la mezcla se dejara reposar durante 60 minutos, se descargó la capa acuosa y se separó de la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, tampoco estaban contenidas las partículas poliméricas similares al caucho (B).

De la misma manera que en el Ejemplo 1, la dispersión (F) resultante se mezcló con 204 g de resina epoxi (Epicote 828), y después los componentes volátiles se retiraron por destilación a presión reducida, con lo que se obtuvo una composición de resina epoxi.

Se observó el estado dispersado de las partículas poliméricas similares al caucho (B) en un producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, y como resultado, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se dispersaron uniformemente sin aglomeración. La cantidad del emulsionante que queda en la dispersión (F) era del 32% en peso basado en la cantidad del emulsionante añadido en el momento de la producción del látex de partículas de polímero similar al caucho (B).

<Ejemplo 6>

Se introdujeron 340 g de metil etil cetona (MEK) como el medio orgánico (C) en un recipiente de mezcla de 1 l mantenido a 25°C, y se mezclaron con la misma 252 g de el látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción con agitación con una paleta agitadora con un álabe de 3 niveles, y después se terminó la agitación. Se añadieron 126 g de agua al mismo y se agitó. Se añadieron 400 g de metil isobutil cetona como el medio orgánico (D) a la mezcla (E) resultante con agitación. La mezcla se dejó reposar durante 30 minutos, y se descargó la capa acuosa y se separó de la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, no estaban contenidas las partículas poliméricas similares al caucho (B). De nuevo, se añadieron 250 g de agua y se mezclaron con la dispersión (F) y se dejaron durante 30 minutos, y después se descargó la capa acuosa y se separó de la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, tampoco estaban contenidas las partículas de polímero similar al caucho (B). Además, se añadieron 250 g de agua a la misma y se agitó, la mezcla se dejó reposar durante 30 minutos sin agitación, y se descargó la capa acuosa y se obtuvo la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, tampoco estaban contenidas las partículas poliméricas similares al caucho (B).

De la misma manera que en el Ejemplo 1, la dispersión (F) resultante se mezcló con 204 g de resina epoxi (Epicote 828), y después los componentes volátiles se retiraron por destilación a presión reducida, con lo que se obtuvo una composición de resina epoxi.

Se observó el estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) en un producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, y como resultado, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se dispersaron uniformemente como partículas primarias sin aglomeración. La cantidad del emulsionante que queda en la dispersión (F) era del 10% en peso basado en la cantidad del emulsionante añadido en el momento de la producción del látex de partículas de polímero similar al caucho (B). El valor de epoxi (VEE) era de 248 g/eq.

## &lt;Ejemplo 7&gt;

Se introdujeron 340 g de metil etil cetona (MEK) en un recipiente de mezcla de 1 l mantenido a 25°C, y se mezclaron con la misma 252 g del látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) obtenido en el Ejemplo 1 de Producción con agitación con una paleta agitadora con un álabe de 3 niveles, y después se terminó la agitación. Se añadieron 126 g de agua al mismo y se agitó. Se añadieron 400 g de acetato de etilo (solubilidad de agua a 25°C, 3,4% en peso) como el componente (D) a la capa orgánica (E) resultante con agitación. Después de que la mezcla se dejara reposar durante 30 minutos, se descargó la capa acuosa y se separó de la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, no estaban contenidas las partículas poliméricas similares al caucho (B). La dispersión (F) se dejó reposar durante 30 minutos, y después se descargó la capa acuosa y se separó de la dispersión (F). En la capa acuosa descargada, tampoco estaban contenidas las partículas poliméricas similares al caucho (B).

De la misma manera que en el Ejemplo 1, la dispersión (F) resultante se mezcló con 204 g de resina epoxi (Epicote 828), y después los componentes volátiles se retiraron por destilación a presión reducida, con lo que se obtuvo una composición de resina epoxi.

Se observó el estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) en un producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, y como resultado, las partículas poliméricas similares al caucho (B) se dispersaron uniformemente como partículas primarias sin aglomeración. La cantidad del emulsionante que queda en la dispersión (F) era del 32% en peso basado en la cantidad del emulsionante añadido en el momento de la producción del látex de partículas de polímero similar al caucho (B).

[Tabla 3]

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Disolvente orgánico (C)	MEK	MEK	MEK	MEK
Solubilidad de agua en el disolvente orgánico (C)	11%	11%	11%	11%
Cantidad de (C) introducida	340 g	340 g	340 g	340 g
Cantidad de (B) introducida	252 g	252 g	252 g	252 g
Cantidad de agua añadida	-	126 g	126 g	126 g
Disolvente orgánico (D)	MIBK	MIBK	MIBK	acetato de etilo
Solubilidad de agua en el disolvente orgánico (D)	2%	2%	2%	3,4%
Número de veces que la dispersión (F) se lavó con agua <cantidad de agua añadida>	2 <252 g / 400 g>	1 <252 g>	2 <252 g / 252 g>	1 <252 g>
Separabilidad de (F) de la capa acuosa después del reposo	buena	buena	buena	buena
Contenido de partículas poliméricas similares al caucho (B) en la capa acuosa	no detectado	no detectado	no detectado	no detectado
Cantidad del emulsionante restante en la dispersión (F)	26%	32%	10%	32%
Estado dispersado de las partículas de polímero similar al caucho (B) en un producto curado de composición de resina epoxi	bueno	bueno	bueno	bueno

Usando el procedimiento de producción de la presente invención, puede producirse eficientemente una composición de resina epoxi modificada con caucho excelente en el estado dispersado de partículas poliméricas similares al caucho (B) y de mejores cualidades con menos contaminante.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir una composición de resina epoxi que tiene partículas poliméricas similares al caucho (B) dispersadas en una resina epoxi (A), que comprende poner en contacto un medio orgánico (C), que muestra solubilidad parcial en agua, con un látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B), poner después en contacto con el mismo un medio orgánico (D), que tiene menor solubilidad parcial en agua que la de (C), y extraer las partículas poliméricas similares al caucho (B) como una dispersión (F) que tiene las partículas poliméricas similares al caucho (B) dispersadas en una capa formada por los medios orgánicos (C) y (D) para separar una capa acuosa sustancialmente de las partículas poliméricas similares al caucho (B), mezclando la dispersión (F) resultante que comprende las partículas poliméricas similares al caucho (B) y los medios orgánicos (C) y (D) mixtos, con una resina epoxi (A), y retirar los componentes volátiles.
2. El procedimiento para producir una composición de resina epoxi según la reivindicación 1, en el que después de que el medio orgánico (C) que muestra solubilidad parcial en agua se pone en contacto con el látex acuoso de partículas poliméricas similares al caucho (B) y después de que el medio orgánico (D) que tiene menor solubilidad parcial en agua que la de (C) se pone en contacto con el mismo para separar una capa acuosa sustancialmente de las partículas poliméricas similares al caucho (B), y antes de que la dispersión (F) se mezcle con la resina epoxi (A), la dispersión (F) se lava poniéndola en contacto al menos una vez con agua.
3. El procedimiento para producir una composición de resina epoxi según la reivindicación 1 o 2, en el que la solubilidad de agua en el medio orgánico (C) a 25°C es del 9 al 40% en peso.
4. El procedimiento para producir una composición de resina epoxi según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los medios orgánicos (C) y (D) son una combinación que no forma una mezcla azeotrópica de dos componentes.
5. El procedimiento para producir una composición de resina epoxi según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas poliméricas similares al caucho (B) pueden obtenerse por polimerización de injerto del 5 al 50% en peso de una capa de revestimiento (B-2) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos, vinilos aromáticos, cianuros de vinilo, derivados de ácido insaturados, derivados de (met)acrilamida y derivados de maleimida, con del 50 al 95% en peso de un núcleo de partícula de caucho (B-1) que comprende un cuerpo elástico de caucho compuesto de no menos del 50% en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros de dieno y monómeros de (met)acrilato y menos del 50% en peso de otro monómero de vinilo copolimerizable, o un cuerpo elástico de caucho de polisiloxano, o una mezcla de los mismos.
6. El procedimiento para producir una composición de resina epoxi según la reivindicación 5, en el que la capa de revestimiento (B-2) en la partícula de polímero similar al caucho (B) comprende un monómero que tiene reactividad con una resina epoxi o un agente de curado.