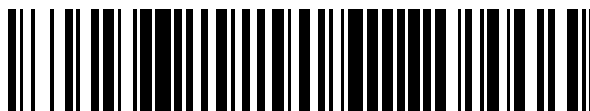


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 287**

51 Int. Cl.:

**C08L 101/00** (2006.01)

**C08J 3/02** (2006.01)

**C08J 3/11** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08F 285/00** (2006.01)

**C08J 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2008 E 08830029 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2189502**

54 Título: **Composición de resina líquida y producto curado usando la composición de resina líquida**

30 Prioridad:

**11.09.2007 JP 2007235851**

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

**10.09.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HONGO, SHINYA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 422 287 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 de resina líquida y producto curado usando la composición de resina líquida.

**Campo técnico**

5 La invención se refiere a una composición de resina líquida con baja viscosidad y que contiene partículas poliméricas dispersadas (más particularmente partículas de polímero de núcleo y carcasa cada una de las cuales tiene una capa intermedia entre una capa de núcleo y una capa de carcasa) y un producto curado obtenido a partir de la composición de resina líquida.

**Técnica anterior**

10 Por tener una excelente resistencia térmica, resistencia mecánica o precisión de tamaño, una resina curable representada por una resina de fenol, una resina de poliéster insaturado o una resina epoxi se ha usado ampliamente en diversos campos. Por otro lado, un producto o moldeado obtenido a partir de una resina curable, tal como una resina epoxi, tiene el problema que muestra características muy frágiles debido a una baja tenacidad a fractura.

15 Para resolver el problema mencionado anteriormente, hasta ahora se han desvelado técnicas de dispersar partículas de polímero con una estructura de núcleo-carcasa en una resina curable, tal como una resina epoxi (por ejemplo, hágase referencia al documento WO2004/108825). En estos documentos se desvela un procedimiento de producción de una composición de resina epoxi obtenida dispersando partículas de polímero (B) similares a caucho en una resina epoxi (A), que está **caracterizada porque** un disolvente orgánico (C) que muestra solubilidad parcial en agua se pone en contacto con una látex acuoso de las partículas de polímero (B) similares a caucho y, posteriormente, un disolvente orgánico (D) que muestra una menor solubilidad parcial en agua que el disolvente (C) se pone en contacto adicionalmente con las partículas (B) para separar sustancialmente una capa acuosa de las partículas de polímero (B) similares al caucho, una dispersión (F) que consiste en las partículas de polímero (B) similares al caucho obtenidas y los disolventes orgánicos (C) y (D) mixtos se mezclan con la resina epoxi (A) y los componentes volátiles se retiran.

25 Sin embargo, puesto que las partículas de polímero (B) similares al caucho se hinchan en la composición de resina epoxi en el procedimiento mencionado anteriormente, la viscosidad de la composición de resina epoxi se eleva y, en ocasiones, da como resultado el deterioro de la trabajabilidad en el momento de producir un producto moldeado. Por lo tanto, para reducir la viscosidad de una composición de resina epoxi, el contenido de las partículas de polímero (B) similares al caucho tiene que suprimirse.

**Divulgación de la invención**

A la vista del problema anterior, un objetivo de la invención es proporcionar una composición de resina líquida con baja viscosidad que a la vez contenga partículas de polímero. Adicionalmente, otro objetivo de la invención es proporcionar una composición de resina líquida que contenga una gran cantidad de partículas de polímero sin aumentar la viscosidad de la composición de resina líquida.

35 Una composición de resina líquida de la invención comprende: un componente de resina (A) seleccionado entre el grupo que consiste en resinas curables líquidas, soluciones de resina de resinas curables sólidas disueltas en un disolvente, y compuestos orgánicos líquidos capaces de formar una cadena polimérica con una resina curable; y partículas de polímero (B) cada una de las cuales tiene una capa de núcleo elástico, una capa intermedia formada con un monómero que tiene dos o más dobles enlaces y revestida sobre la capa de núcleo, y una capa de carcasa revestida sobre la capa intermedia; en las que las partículas de polímero (B) están dispersadas a una proporción de su diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) a su diámetro de partícula numérico medio (Mn) de 3 o menor ( $Mv/Mn \leq 3$ ).

45 Las partículas de polímero (B) a usar en la invención están configuradas, respectivamente, para tener una capa intermedia entre una capa de núcleo elástico y una capa de carcasa. La capa intermedia se forma usando un monómero (en lo sucesivo en el presente documento, en ocasiones denominado "monómero para la formación de la capa intermedia") que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables (polimerizables por radicales) en una sola molécula. A través de uno de los dobles enlaces, el monómero para la formación de la capa intermedia se polimeriza por injerto con un polímero que forma la capa de núcleo elástico para unir sustancialmente químicamente la capa intermedia y la capa de carcasa y, al mismo tiempo, a través del doble o dobles enlaces restantes, se reticula la superficie de la capa de núcleo elástico. Adicionalmente, puesto que muchos dobles enlaces están dispuestos en la capa de núcleo, la eficacia de injerto de la capa de carcasa mejora.

55 De acuerdo con la composición de resina líquida de la invención, la densidad de reticulación de la capa de núcleo elástico de las partículas de polímero contenidas en su interior aumenta, de manera que las partículas de polímero apenas se hinchan y, por tanto, la viscosidad puede hacerse muy baja. Como resultado, puede obtenerse un producto curado con alta trabajabilidad. Adicionalmente, puesto que se evita una disminución de la trabajabilidad en el momento del curado (es decir, un aumento de la viscosidad de la composición de resina líquida) y

simultáneamente la concentración de las partículas de polímero en la composición de resina líquida puede aumentarse, las características de un producto curado se mejoran más fácilmente. Además, puesto que las partículas de polímero a usar en la invención apenas se hinchan y un aumento de la viscosidad de la composición de resina líquida puede reducirse, la composición de resina líquida puede usarse mezclándola con un constituyente de la resina que tenga una alta viscosidad.

En esta memoria descriptiva, la "composición de resina líquida" significa no solo una composición de resina curable líquida que puede curarse sola sino que también incluye una composición de resina líquida que puede curarse solo después de haberla mezclado con una resina curable líquida o sólida (polvo) (monómero).

La capa intermedia está contenida preferentemente a una cantidad no menor del 0,2 % en masa y no mayor del 7 % en masa en un 100 % en masa de las partículas de polímero (B). El monómero que tiene dos o más dobles enlaces es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros polifuncionales de tipo (met)acrilato, derivados de ácido cianúrico, monómeros polifuncionales de tipo vinilo aromático y ésteres de ácido policarboxílico aromático. De acuerdo con la configuración mencionada anteriormente, los dobles enlaces polimerizables por radicales están dispuestos más suficientemente sobre la superficie de la capa de núcleo elástico. En esta memoria descriptiva, la masa total del monómero para la formación de la capa intermedia que comprende la capa intermedia se considera como la masa de la capa intermedia.

La capa de carcasa preferentemente contiene al menos una clase de un componente que tienen un grupo orgánico seleccionado entre un grupo hidroxilo, un doble enlace carbono-carbono y un grupo epoxi. De acuerdo con la configuración mencionada anteriormente, en el momento de curado la composición de resina líquida de la invención, las partículas de polímero (B) se incorporan en un producto curado mientras que forman enlaces químicos con un componente de resina o con una resina curable sólida (en polvo) a mezclar con la composición de resina líquida. Como resultado, se supone que las partículas de polímero (B) apenas se dirigen fuera del producto curado.

La resina curable líquida preferentemente es una clase de resina seleccionada entre resinas epoxi, resinas de oxetano y resinas de acrilato. El compuesto orgánico líquido es preferentemente un compuesto o compuestos di(met)alílicos aromáticos.

La composición de resina líquida de la invención se prepara preferentemente mediante un procedimiento que comprende: una primera etapa de mezclar un látex acuoso que contiene las partículas de polímero (B) con un disolvente orgánico que tienen una solubilidad en agua no menor del 5 % en masa y no mayor del 40 % en masa a 20 °C y después mezclar adicionalmente la mezcla obtenida con una cantidad en exceso de agua para agregar las partículas de polímero (B); una segunda etapa de separar y recuperar las partículas de polímero (B) agregadas de una fase líquida, y después mezclar de nuevo las partículas de polímero (B) aglomeradas con un disolvente orgánico para obtener una solución de disolvente orgánico de las partículas de polímero (B); y una tercera etapa de mezclar la solución de disolvente orgánico con el componente de resina líquida, y después retirar el disolvente orgánico por destilación. De acuerdo con la configuración mencionada anteriormente, es fácil obtener la composición de resina líquida en la que las partículas de polímero (B) están dispersadas en un estado en el que el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/diámetro de partícula numérico medio (Mn) es 3 o menor.

Es preferible que el procedimiento comprenda adicionalmente, entre la primera etapa y la segunda etapa, al menos una operación de separación y recuperación de las partículas de polímero (B) agregadas de una fase líquida, mezclando de nuevo las partículas de polímero (B) agregadas con un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua no menor del 5 % en masa y no mayor del 40 % en masa a 20 °C, y después mezclando adicionalmente con una cantidad en exceso de agua para agregar las partículas de polímero (B). De acuerdo con la configuración mencionada anteriormente, las sustancias anteriores solubles en agua tales como un emulsionante contenido en la composición de resina líquida pueden retirarse en gran medida.

La invención implica una composición de resina líquida que comprende una mezcla de dos o más clases de composiciones de resina líquida.

La invención implica un producto curado obtenido curando la composición de resina líquida (la mezcla).

### **Mejor modo para realizar la invención**

Una composición de resina líquida de la invención contiene partículas de polímero (B) aparte de un componente de resina (A). Por consiguiente, un producto curado de la invención obtenido curando la composición de resina líquida puede proporcionarse con las características (por ejemplo, tenacidad y resistencia térmica) derivadas de las partículas de polímero (B).

En el presente documento, las partículas de polímero (B) se forman por revestimiento de una capa de núcleo elástico con una capa intermedia que contiene un monómero que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables (polimerizables por radicales) y por revestimiento adicional de la capa intermedia con una capa de carcasa. Por consiguiente, puesto que la densidad de reticulación de la capa de núcleo elástico de las partículas de polímero (B) aumenta, incluso aunque las partículas de polímero (B) y el componente de resina (A) se mezclen entre sí, no ocurre hinchamiento. Como resultado, puede evitarse un aumento de la viscosidad de la composición de resina líquida.

Adicionalmente, puesto que muchos dobles enlaces están dispuestos en la capa de núcleo elástico, la eficacia de injertado de la capa de carcasa puede mejorar. Como resultado, la capa de carcasa y la capa de núcleo elástico pueden unirse más firmemente a través de la capa intermedia.

5 Adicionalmente, en la composición de resina líquida de la invención, las partículas de polímero (B) están dispersadas en un estado de partículas primarias. En concreto, las partículas de polímero (B) están dispersadas en un estado en el que el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/diámetro de partícula numérico medio (Mn) es de 3 o menor. En consecuencia, puede provocarse eficazmente un efecto significativo de la incorporación de partículas de polímero (B) en el producto curado. La composición de resina líquida con excelente dispersabilidad de las partículas de polímero (B) puede producirse fácilmente por el procedimiento que se describirá más adelante.

10 La composición de resina líquida de la invención se describe más adelante en detalle.

#### 1. El componente de resina (A)

El componente de resina (A) que se usará en la invención puede seleccionarse entre resinas curables líquidas, soluciones de resina obtenidas disolviendo resinas curables sólidas en un disolvente, y compuestos orgánicos líquidos capaces de formar una cadena polimérica con una resina curable.

#### 15 1-1. La resina curable líquida

Los ejemplos de las resinas curables líquidas que se usarán en la invención incluyen polímeros (o monómeros) reactivos que tienen un doble enlace, un grupo metilol, un éter cíclico o un grupo cianato y que tienen un punto de fusión (punto de reblandecimiento) igual a o menor que la temperatura ambiente.

20 Ejemplos de los polímeros (o monómeros) reactivos que tienen un doble enlace incluyen resinas de poliéster insaturadas, resinas de viniléster y resinas de acrilato. Ejemplos de los polímeros (o monómeros) reactivos que tienen un grupo metilol incluyen resinas de fenol. Ejemplos de los polímeros (o monómeros) reactivos que tienen un éter cíclico incluyen resinas epoxi y resinas de oxetano. Ejemplos de los polímeros (o monómeros) reactivos que tienen un grupo cianato incluyen resinas de éster cianato. Estas resinas curables líquidas pueden usarse en solitario o en combinación.

#### 25 1-2. Las soluciones de resina obtenidas disolviendo resinas curables sólidas en un disolvente

Ejemplos de la resina curable sólida que se usará en la invención incluyen polímeros (o monómeros) reactivos que tienen los grupos funcionales mencionados anteriormente y que tienen un punto de fusión (punto de reblandecimiento) igual a o mayor que la temperatura ambiente.

30 Adicionalmente, los ejemplos del disolvente que se usará para disolver la resina curable sólida incluyen disolventes orgánicos utilizables en una etapa de obtención de una solución de disolvente orgánico de las partículas de polímero (B) que se describirá más adelante.

#### 1-3. Los compuestos orgánicos líquidos capaces de formar una cadena polimérica con una resina curable

35 Ejemplos de compuestos orgánicos líquidos que se usarán en la invención incluyen compuestos de di(met)alilo aromáticos y derivados de ácido isocianúrico que contienen el grupo (met)alilo. Ejemplos de la resina curable capaz de formar una cadena polimérica con el compuesto orgánico líquido incluyen un (compuesto) de resina de bismaleimida. En concreto, Ejemplos del compuesto orgánico líquido incluyen 4,4'-bisfenol-A dialil éter, 4,4'-bisfenol-F dialil éter, 4,4'-bisfenol-A dimetalil éter, 4,4'-bisfenol-F dimetalil éter y tri(met)alil isocianurato. Estos compuestos de di(met)alilo aromático y derivados de ácido isocianúrico que contiene el grupo (met)alilo pueden usarse en solitario o en combinación. En esta memoria descriptiva, "(met)alilo" significa alilo y/o metalilo.

#### 40 1-4. Tipos de sistemas de curado

Ejemplos de la resina curable clasificados en resina termoestable incluyen una resina de poliéster insaturada, una resina de viniléster, una resina de acrilato, una resina de fenol, una resina epoxi y un cianato éster. Ejemplos de la resina curable clasificados como resina foto-curable (electrones) incluyen una resina epoxi, una resina de oxetano y una resina de acrilato.

45 En el caso de curado térmico de la composición de resina líquida de la invención, puede añadirse un agente de curado a la composición de resina líquida. Ejemplos del agente de curado incluyen un agente de curado de amina tal como diaminodifenil metano y diaminodifenil sulfona; un anhídrido de ácido tal como anhídrido hexahidroftálico; una resina fenólica tipo novolac, un compuesto de imidazol, una amina terciaria, trifenil fosfina, una poliamina alifática, una poliamina aromática, una poliamida, un polimercaptano, una diciandiamida, una dihidracida diácido, derivados de N,N'-dialquil urea, derivados de N,N'-dialquil tiourea, alquilaminofenol, derivados de melamina y guanamina. Estos agentes de curado pueden usarse en solitario o en combinación.

50 En el caso de fotocurado de la composición de resina líquida de la invención, puede añadirse un iniciador de fotopolimerización a la composición de resina líquida. Ejemplos del iniciador de fotopolimerización incluyen un

iniciador de polimerización por foto-radicales tales como benzofenona, metiléter de benzoína, metil-O-benzoil benzoato, bencildimetil cetil, 1-hidroxi ciclohexilfenil cetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil propano, 2-metil-1-[4-(metiltio) fenil]-2-morfolino-1-propano, 2,4-dietil tioxantona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfina; un iniciador de polimerización fotocatiónico (agente de generación fotoácido) tal como una sal onio representada por una sal de sulfonio aromática y sal de yodonio aromática que tiene un sitio aniónico de hexafluoro antimonato, hexafluorofosfato, tetrafenilborato y similares y sal de metaloceno. Estos iniciadores de fotopolimerización pueden usarse en solitario o en combinación.

## 2. Las partículas de polímero (B)

Las partículas de polímero (B) que se usarán en la invención están compuestas cada una de ellas, como se ha descrito anteriormente, por una capa de núcleo elástico, una capa intermedia que reviste la capa de núcleo elástico y una capa de carcasa que reviste adicionalmente la capa intermedia. La formación de la capa intermedia usando un monómero que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables (polimerizables por radicales) aumenta la densidad de reticulación de la capa de núcleo elástico y la eficacia de injerto de la capa de carcasa. En lo sucesivo en el presente documento, las capas respectivas se describirán en concreto.

### 2-1. La capa de núcleo elástico

La capa de núcleo elástico que compone las partículas de polímero (B) que se usarán en la invención puede tener características como un caucho. Para tener las características del caucho, la capa de núcleo elástico de la invención tiene un contenido de gel preferentemente del 60 % en masa o superior, más preferentemente del 80 % en masa o superior, adicionalmente preferentemente del 90 % en masa o superior y particularmente preferentemente del 95 % en masa o superior. El contenido de gel en esta memoria descriptiva significa la proporción de materia insoluble respecto al total de material insoluble y la materia soluble en el caso de 0,5 g de un grumo obtenido por solidificación y secado se sumerge en 100 g de tolueno, el grumo se deja reposar a 23 °C durante 24 horas y posteriormente el grumo se separa en la materia insoluble y la materia soluble.

Ejemplos del polímero que tiene las características del caucho y que es capaz de formar la capa de núcleo elástico incluyen un caucho natural; un cuerpo elástico de caucho compuesto del 50 % al 100 % en masa de al menos una clase de un monómero (un primer monómero) seleccionado entre un monómero de tipo dieno (monómero de tipo dieno conjugado) y un monómero de tipo (met)acrilato y del 0 % al 50 % en masa de otro monómero de tipo vinilo copolimerizable (un segundo monómero); un cuerpo elástico tipo caucho de polisiloxano; y combinaciones de los mismos. Particularmente, en el caso de que la resistencia al impacto de un producto curado a baja temperatura deba mejorarse sin deteriorar la resistencia al calor, la capa de núcleo elástico preferentemente es un cuerpo elástico de tipo caucho de polisiloxano. En esta memoria descriptiva, (met)acrilato significa acrilato y/o metacrilato.

Ejemplos del monómero tipo dieno (monómero tipo dieno conjugado) que se usará para formar la capa de núcleo elástico incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno y 2-metil-1,3-butadieno. Estos monómeros tipo dieno pueden usarse en solitario o en combinación. Es particularmente preferido el 1,3-butadieno.

Ejemplos de monómero tipo (met)acrilato a usar para formar la capa de núcleo elástico incluyen (met)acrilatos de alquilo tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de behenilo; (met)acrilatos que contienen un anillo aromático tales como (met)acrilato de fenoxietilo y (met)acrilato de bencilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; (met)acrilatos de glicidilo tales como (met)acrilato de glicidilo y (met)acrilato de glicidilalquilo; (met)acrilatos de alcoxialquilo; (met)acrilatos de alilalquilo tales como (met)acrilato de alilo y (met)acrilato de alilalquilo; (met)acrilatos polifuncionales tales como di(met)acrilato de monoetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol y di(met)acrilato de tetraetilenglicol. Estos monómeros de tipo (met)acrilato pueden usarse en solitario o en combinación. Son particularmente preferidos (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Ejemplos de monómero tipo vinilo (un segundo monómero) copolimerizable con el primer monómero incluyen vinilarenos tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, monocloroestireno y dicloroestireno; ácidos vinilcarboxílicos tales como ácido acrílico y ácido metacrílico; vinilcianos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y cloropreno; acetatos de vinilo; alquenos tales como etileno, propileno, butileno e isobutileno; monómeros polifuncionales tales como dialilftalato, triailcianurato, triailisocianurato y divinilbenceno. Estos monómeros tipo vinilo pueden usarse en solitario o en combinación. Se prefiere particularmente el estireno.

Ejemplos del cuerpo elástico de tipo caucho de polisiloxano capaz de formar la capa de núcleo elástico incluyen un polímero de polisiloxano que consiste en al menos una unidad sililoxi disustituida con alquilo o arilo tal como unidades dimetilsililoxi, unidades dietilsililoxi, unidades metilfenilsililoxi, unidades difenilsililoxi y unidades dimetilsililoxi-difenilsililoxi; unidades sililoxi monosustituidas con alquilo o arilo tales como unidades organohidrogenosililoxi en las que alguno de los grupos alquilo en las cadenas laterales de las mismas están sustituidos con átomos de hidrógeno. Estos polímeros de polisiloxano pueden usarse en solitario o en combinación. Especialmente, para proporcionar un producto curado con resistencia al calor, los polímeros compuestos de

unidades dimetilsililoxi, unidades metilfenilsililoxi y unidades dimetilsililoxi-difenilsililoxi son preferibles y los polímeros compuestos por unidades dimetilsililoxi son más preferibles puesto que los polímeros están fácilmente disponibles y son económicos.

5 En la realización donde la capa de núcleo elástico se forma usando el cuerpo elástico de tipo caucho de polisiloxano, la porción de polímero tipo polisiloxano contiene el cuerpo elástico preferentemente a una proporción del 80 % en masa o superior (más preferentemente del 90 % en masa o superior) respecto al 100 % en masa del cuerpo elástico completo, para no deteriorar la resistencia al calor del producto curado.

10 En el caso de usar la composición de resina líquida de la invención en forma de una mezcla con una resina de bismaleimida (compuesto), para no deteriorar la resistencia al calor de la resina de bismaleimida (compuesto), la capa de núcleo elástico se forma preferentemente a partir del cuerpo elástico de tipo caucho de polisiloxano.

15 En términos de retención de la estabilidad de dispersión de las partículas de polímero (B) a usar en la invención en la composición de resina líquida, es preferible para la capa de núcleo elástico que se introduzca una estructura reticulada en el componente de polímero o el componente de polímero tipo polisiloxano obtenido por polimerización de los monómeros mencionados anteriormente. Como un procedimiento para introducir la estructura reticulada, puede emplearse una técnica empleada habitualmente. Por ejemplo, como un procedimiento para introducir la estructura reticulada en el componente de polímero obtenido por polimerización de los monómeros mencionados anteriormente, cabe mencionar un procedimiento de adición de un monómero reticulable tal como un compuesto de vinilo polifuncional o un compuesto que contiene un grupo mercapto al componente de polímero y posteriormente realizar la polimerización. Adicionalmente, como un procedimiento para introducir la estructura reticulada en el polímero tipo polisiloxano, puede mencionarse un procedimiento para usar de forma parcialmente simultánea un compuesto de alcóxido silano polifuncional en el momento de la polimerización, o un procedimiento de introducir un grupo reactivo tal como un grupo reactivo de vinilo o un grupo mercapto en el polímero tipo polisiloxano y posteriormente añadir un monómero polimerizable con vinilo o un peróxido orgánico para provocar una reacción con radicales o un procedimiento para añadir un monómero reticulable tal como un compuesto de vinilo polifuncional o un compuesto que contiene un grupo mercapto al polímero tipo polisiloxano y posteriormente realizar la polimerización.

En la invención, la temperatura de transición vítrea (en lo sucesivo en el presente documento en ocasiones denominada simplemente "Tg") de la capa de núcleo elástico es preferentemente de 0 °C o menor y, más preferentemente, de -10 °C o menor (por ejemplo de -130 °C a -10 °C).

30 Adicionalmente, el diámetro de partícula promedio en volumen de la capa de núcleo elástico es preferentemente de 0,03 μm a 2 μm y más preferentemente de 0,05 μm a 1 μm. Es difícil en muchos casos obtener de forma estable la capa de núcleo elástico con un diámetro de partícula promedio en volumen menor de 0,03 μm, y la resistencia al calor y la resistencia al impacto del cuerpo moldeado final pueden resultar posiblemente malas si el diámetro de partícula promedio en volumen supera los 2 μm. El diámetro de partícula promedio en volumen puede medirse usando Microtrack UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.).

40 Con respecto a las partículas de polímero (B) de la invención, la capa de núcleo elástico preferentemente contienen un 40 % en masa o superior (más preferentemente un 60 % en masa o superior) de las partículas de polímero (B) en un 100 % en masa en su conjunto para mejorar las características (por ejemplo, tenacidad) del producto curado obtenido. El límite superior es preferentemente del 95 % en masa (más preferentemente, del 88 % en masa) para mantener el buen estado de dispersión de las partículas de polímero (B) en la composición de resina líquida.

En la invención, la capa de núcleo elástico a menudo tiene una estructura monocapa; sin embargo, la capa puede tener una estructura multicapa. En el caso de que la capa de núcleo elástico tenga una estructura multicapa, las composiciones de polímero de las capas respectivas pueden diferir unas de otras.

## 2-2. La capa intermedia

45 La capa intermedia compuesta por las partículas de polímero (B) que se usarán en la invención se forma usando un monómero (monómero para la formación de la capa intermedia) que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables (polimerizables por radicales) en una sola molécula.

50 Ejemplos de monómero para la formación de la capa intermedia que se usará en la invención incluyen un monómero polifuncional de (met)acrilato tal como (met)acrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de 1,3-butilenglicol; dienos tales como butadieno e isopreno; un monómero polifuncional de vinilo aromático tal como divinilbenceno, diisopropenilbenceno, divinilnaftaleno y divinilantraceno; policarboxilatos aromáticos tales como tricarboxilato de trialilbenceno y dialilftalato; aminas terciarias tales como trialilamina; derivados de ácido isocianúrico tales como isocianurato de dialilo, isocianurato de dialil-n-propilo, isocianurato de trialilo, isocianurato de trimetalilo y tris((met)acriloxietil)isocianurato; derivados de ácido cianúrico tales como trialilcianurato; tri(met)acrilóilo hexahidrotriacina; derivados de bifenilo tales como 2,2'-dibifenil fenilo, 2,4'-divinilbifenilo, 3,3'-divinilbifenilo, 4,4'-divinilbifenilo, 2,4'-di(2-propenil)bifenilo, 4,4'-di(2-propenil)bifenilo, 2,2'-divinil-4-etil-4'-propil bifenilo, 3,5,4'-trivinil bifenilo. Estos monómeros pueden usarse en solitario o en combinación. Especialmente para aumentar la densidad

de reticulación de la capa de núcleo elástico y la eficacia de injerto de la capa de carcasa, se prefiere un monómero polifuncional de (met)acrilato y derivados de ácido cianúrico, siendo específicamente preferidos (met)acrilato de alilo e isocianurato de trialilo. Adicionalmente, los más preferidos son derivados de ácido isocianúrico (específicamente, trialilisocianurato) para mejorar la resistencia al calor de las partículas de polímero (B).

5 En las partículas de polímero (B) de la invención, el contenido tasado de la capa intermedia es preferentemente del 0,2 % en masa o superior (más preferentemente del 0,5 % en masa o superior e incluso más preferentemente del 1,0 % en masa o superior) y el 7 % en masa o inferior (más preferentemente el 5 % en masa o inferior o incluso más preferentemente el 2 % en masa o inferior) en el 100 % en masa del total de las partículas de polímero (B). Si el contenido tasado de capa intermedia es menor del 0,2 % en masa, en ocasiones es imposible aumentar  
10 suficientemente la densidad de reticulación de la capa de núcleo elástico o la eficacia de injerto de la capa de carcasa. También, en el caso de que el contenido tasado de la capa intermedia supere el 7 % en masa, la densidad de reticulación de la capa de núcleo elástico resulta suficientemente alta para dar como resultado una disminución de la capacidad como cuerpo elástico y, por tanto, resulta en ocasiones imposible proporcionar suficientemente el producto curado con las características derivadas de las partículas de polímero (B).

15 2 -3. La capa de carcasa

La capa de carcasa que compone las partículas de polímero (B) que se usarán para la invención reviste la capa intermedia provocando la polimerización por injerto de un monómero (en lo sucesivo en el presente documento, en ocasiones denominado también "monómero para la formación de la capa de carcasa") que es un componente que se usará para formar la capa de carcasa con el polímero que forma la capa intermedia y unir juntas de forma  
20 sustancialmente química la capa de carcasa y la capa intermedia.

En el presente documento, la capa de carcasa está compuesta preferentemente porque contiene al menos una clase de un componente que tiene un grupo orgánico seleccionado entre un grupo hidroxilo, un doble enlace carbono-carbono y un grupo epoxi. Debido a tal configuración, las partículas de polímero (B) pueden participar en la polimerización con el componente de resina (A) (o la resina curable sólida (en polvo) a mezclar en la composición de resina líquida). Por ejemplo, las partículas de polímero (B) cuya capa de carcasa tiene grupos hidroxilo puede  
25 participar en la polimerización de un polímero (o monómero) reactivo (por ejemplo, una resina de fenol) que tiene grupos metilol. Adicionalmente, las partículas de polímero (B) cuya capa de carcasa tiene dobles enlaces carbono-carbono puede participar en la polimerización de un polímero (o monómero) reactivo (por ejemplo una resina de poliéster insaturado, una resina de acrilato o una resina de bismaleimida (compuesto)) que tiene dobles enlaces. Además, las partículas de polímero (B) cuya capa de carcasa tiene grupos epoxi pueden participar en la polimerización de un polímero (o monómero) reactivo (por ejemplo, una resina epoxi o una resina de oxetano) que tiene éteres cíclicos.  
30

Desde el punto de vista mencionado anteriormente, el monómero para la formación de la capa de carcasa es preferentemente un monómero que tiene un doble enlace carbono-carbono tal como para polimerizarlo por injerto  
35 con el polímero que forma la capa intermedia y que adicionalmente tiene al menos un grupo orgánico seleccionado entre un grupo hidroxilo, un doble enlace carbono-carbono y un grupo epoxi (en lo sucesivo en este documento el monómero en ocasiones se denomina "monómero funcional").

Ejemplos del componente de monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo hidroxilo incluyen (met)acrilato de hidroxialquilo lineal (específicamente, (met)acrilato de hidroxilalquilo C<sub>1-6</sub> lineal tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; un metacrilato de hidroxilo modificado con caprolactona; un (met)acrilato de alquilo ramificado con hidroxilalquilo tal como  $\alpha$ -(hidroximetil)acrilato de metilo,  $\alpha$ -(hidroximetil)acrilato de etilo; un (met)acrilato que contiene un grupo hidroxilo tal como poliésterdiol (específicamente mono(met)acrilato de poliésterdiol saturado) en el que el poliésterdiol se obtiene a partir de ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido ftálico) y un dialcohol (por ejemplo, propilenglicol).  
40

Ejemplos del componente de monómero que tienen dos o más dobles enlaces carbono-carbono incluyen (met)acrilato de alilo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, isocianurato de trialilo, trialilcianurato, dialilftalato, divinilbenceno.  
45

Ejemplos del componente de monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo epoxi incluyen (met)acrilato de glicidil viniléter.

50 Estos componentes de monómero pueden usarse en solitario o en combinación.

La capa de carcasa puede formarse de forma que contenga otros componentes de monómero aparte del componente de monómero funcional. Ejemplos de otros componentes de monómero incluyen (met)acrilato, un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de cianuro de vinilo, un derivado de (met)acrilamida, un derivado de maleimida, un vinil éter, un monómero de vinilo que contiene el grupo carboxilo. Estos componentes monoméricos  
55 pueden usarse en solitario o en combinación.

Ejemplos de (met)acrilato incluyen un (met)acrilato de alquilo tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de

5 estearilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de behenilo y (met)acrilato 2-etilhexilo; (met)acrilato de 2-aminoetilo. Ejemplos del compuesto de vinilo aromático incluyen estireno; vinilnaftaleno; vinilbifenilo; un estireno sustituido con alquilo tal como  $\alpha$ -metilestireno; estirenos sustituidos con halógeno tales como bromoestireno y cloroestireno. Ejemplos del compuesto de cianuro de vinilo incluyen (met)acrilonitrilo y un acrilonitrilo sustituido. Ejemplos del derivado de (met)acrilamida incluyen una (met)acrilamida (que comprende (met)acrilamida N sustituida). Ejemplos del derivado de maleimida incluyen un imidamaleato (que comprende imidamaleato N-sustituido). Ejemplos del vinil éter incluyen un alilviniléter. Ejemplos del monómero de vinilo que contiene el grupo carboxilo incluyen un ácido carboxílico insaturado tal como ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico y anhídridos de los mismos.

10 El contenido tasado de componente de monómero funcional en la capa de carcasa es preferentemente del 5 % en masa o superior (más preferentemente del 10 % en masa o superior) en los componentes de monómero para la formación de la capa de carcasa. Si el contenido tasado del componente de monómero funcional en la capa de carcasa es menor del 5 % en masa, las partículas de polímero (B) puede que no estén provistas suficientemente con la función para participar en la reacción con el componente de resina (A).

15 El contenido tasado de la capa de carcasa en las partículas de polímero (B) de la invención es preferentemente del 5 % en masa o superior (más preferentemente del 10 % en masa o superior e incluso más preferentemente del 12 % en masa o superior) y del 60 % en masa o inferior (más preferentemente del 50 % en masa o inferior e incluso más preferentemente del 40 % en masa o inferior) en el 100 % en masa de todas las partículas de polímero (B). En el caso de que el contenido tasado de la capa de carcasa sea menor del 5 % en masa, las partículas de polímero (B) 20 tienden a aglomerarse en el momento de manipularlas y esto en ocasiones puede provocar un problema de una propiedad de operación. Adicionalmente, las propiedades físicas esperadas para el producto curado puede que no se obtengan fácilmente. Además, si el contenido tasado de la capa de carcasa supera el 60 % en masa, el contenido tasado de la capa de núcleo elástico en las partículas de polímero (B) se reduce y, en consecuencia, el efecto de mejora de la tenacidad para los productos curados tiende a reducirse. El total de contenidos tasados de la capa de 25 núcleo elástico, la capa intermedia y la capa de carcasa es del 100 % en masa.

La proporción de injerto de la capa de carcasa de las partículas de polímero (B) a usar en la invención es preferentemente del 70 % o superior (más preferentemente, del 80 % o superior o incluso más preferentemente del 90 % o superior). Si la proporción de injerto es menor del 70 %, la viscosidad de la composición de resina líquida puede aumentar. En esta memoria descriptiva, el procedimiento de cálculo de la proporción de injerto es como 30 sigue.

En primer lugar, el látex acuoso que contiene las partículas de polímero (B) solidifica y se deshidrata y finalmente se seca para obtener un polvo de las partículas de polímero (B). A continuación, se sumergen 2 g de polvo de las partículas de polímero (B) en 100 g de metil etil cetona (MEK) a 23 °C durante 24 horas y posteriormente la materia soluble en MEK se separa de la materia insoluble en MEK y adicionalmente la materia insoluble en metanol se 35 separa de la materia soluble en MEK. Posteriormente, se calcula la proporción de materia insoluble en MEK a cantidad total de materia soluble en MEK y materia insoluble en metanol como la proporción de injerto.

#### 2-4. Diámetro de partícula de las partículas de polímero (B)

El diámetro de partícula de las partículas de polímero (B) puede ajustarse en un intervalo en el que el látex acuoso de las partículas puede obtenerse de forma estable. Adicionalmente, teniendo en cuenta la productividad industrial, 40 el diámetro de partícula promedio un volumen (Mv) es preferentemente de 0,03  $\mu\text{m}$  o mayor (más preferentemente 0,05  $\mu\text{m}$  o mayor) y 2  $\mu\text{m}$  o menor (preferentemente 1  $\mu\text{m}$  o menor). El diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) de las partículas de polímero (B) puede medirse usando un Microtrack UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.).

#### 2-5. Procedimiento de producción de las partículas de polímero (B)

##### 2-5-1. Procedimiento de producción de la capa de núcleo

En el caso de que un polímero que forma la capa de núcleo elástico que compone las partículas de polímero (B) que se usarán en la invención esté compuesto de manera que contiene al menos una clase de un monómero (primer monómero) seleccionado entre un monómero tipo dieno (monómero tipo dieno conjugado) y un monómero tipo (met)acrilato, la formación de la capa de núcleo elástico puede realizarse, por ejemplo, por polimerización en 50 emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en micro-suspensión o similares, y puede emplearse el procedimiento desvelado, por ejemplo, en el documento WO2005/028546.

Adicionalmente, en el caso de que el polímero para la formación de la capa de núcleo elástico esté compuesto de manera que contiene un polímero tipo polisiloxano, la formación de la capa de núcleo elástico puede realizarse, por ejemplo, por polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en micro-suspensión o 55 similares y puede emplearse el procedimiento desvelado, por ejemplo, en el documento WO2006/070664.

##### 2-5-2. Procedimiento de formación de la capa intermedia



La capa intermedia puede formarse por polimerización de un monómero para la formación de capa intermedia por una polimerización por radicales conocida convencionalmente en presencia de la capa de núcleo elástico (partículas). En el caso de que un cuerpo elástico de caucho que compone la capa de núcleo elástico se obtenga en forma de una emulsión, la polimerización del monómero para la formación de la capa intermedia se realiza preferentemente por polimerización en emulsión.

Ejemplos de un emulsionante (dispersante) a usar para la polimerización en emulsión incluyen diversos ácidos tales como un ácido alquil o aril sulfónico representado por ácido dioctilsulfosuccínico y ácido dodecilsulfónico, un ácido alquil o aril etersulfónico, un ácido alquil o aril sulfúrico representado por ácido dodecilsulfúrico, un ácido alquil o aril etersulfúrico, un ácido fosfórico con sustituyente alquilo o arilo, un ácido fosfórico con sustituyentes alquil o aril éter, un ácido N-alquil o N-aril sarcosina representado por ácido dodecilsarcosina, un ácido alquil o aril carboxílico representado por ácido oleico o ácido esteárico y un ácido alquil o aril etercarboxílico; un emulsionante aniónico (dispersante) tal como un sal de metal alcalino o una sal de amonio del mismo; un emulsionante no iónico (dispersante) tal como un polietilenglicol con sustituyente alquilo o arilo; un alcohol polivinílico; una celulosa con sustituyente alquilo; polivinilpirrolidona; un derivado del ácido poliacrílico. Estos emulsionantes (dispersantes) pueden usarse en solitario o en combinación.

Siempre y cuando la estabilidad de dispersión del látex acuoso de las partículas de polímero (B) no se vea afectada negativamente, la cantidad de uso del emulsionante (dispersante) es preferentemente pequeña. Adicionalmente, el emulsionante (dispersante) es más preferible si su solubilidad en agua es mayor. Si la solubilidad en agua es alta, la retirada del emulsionante (dispersante) mediante lavado con agua resulta fácil y puede evitarse fácilmente un efecto negativo sobre el producto curado obtenido finalmente.

En el caso de que se emplee el procedimiento de polimerización en emulsión, puede usarse un iniciador conocido convencionalmente, es decir 2,2'-azobisisobutironitrilo, peróxido de hidrógeno, persulfato potásico, persulfato de amonio o similares como el iniciador de tipo descomposición térmica.

Adicionalmente, puede usarse un iniciador tipo rédox en el que el iniciador tipo rédox sea al menos una de las combinaciones de un peróxido orgánico, tal como t-butil peroxi isopropil carbonato, hidroperóxido de paramentano, hidroperóxido de cumeno, dicumilperóxido, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, y t-hexilperóxido; un peróxido inorgánico tal como peróxido de hidrógeno, persulfato potásico y persulfato amónico; si fuera necesario un agente reductor tal como formaldehído sulfoxilato sódico y glucosa; si fuera necesario, una sal de metal de transición tal como sulfato férrico (II); si fuera necesario, un agente quelante tal como etilenediamina tetraacetato disódico; y si fuera necesario un compuesto que contiene fósforo tal como pirofosfato sódico.

En el caso de que se use un iniciador tipo rédox, la polimerización puede realizarse a una baja temperatura a la que los peróxidos mencionados anteriormente no se descomponen térmicamente de forma sustancial y la temperatura de polimerización puede ajustarse en un amplio intervalo y, de esta manera, es preferible. Especialmente, es preferible usar peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo e hidroperóxido de t-butilo como el iniciador tipo rédox. La cantidad de uso del iniciador y la cantidad de uso del agente reductor mencionado anteriormente, sal de metal de transición o agente quelante en el caso de usar un iniciador tipo rédox puede ajustarse en los intervalos conocidos convencionalmente. Adicionalmente, en el caso de polimerizar un monómero que tenga dos o más dobles enlaces, puede usarse un agente de transferencia de cadena conocido convencionalmente en un intervalo de uso conocido convencionalmente. Además, puede usarse un tensioactivo conocido convencionalmente adicionalmente en un intervalo de uso conocido convencionalmente.

Las condiciones tales como la temperatura de polimerización, presión y desoxidación a emplear durante la polimerización pueden ajustarse en intervalos conocidos convencionalmente. Adicionalmente, la polimerización del monómero para la formación de la capa intermedia puede realizarse en una fase o en dos o más fases. Puede emplearse, por ejemplo, un procedimiento de adición del monómero para la formación de la capa intermedia de una sola vez para la emulsión del cuerpo elástico de caucho que compone la capa de núcleo elástico y un procedimiento de adición continua del monómero y también un procedimiento de adición de una emulsión del cuerpo elástico de caucho que compone la capa de núcleo elástico a un reactor que contiene el monómero para la formación de la capa intermedia y después realizar la polimerización.

### 2-5-3. Procedimiento de formación de la capa de carcasa

La capa de carcasa puede formarse polimerizando un monómero para la formación de la capa de carcasa por una polimerización por radicales conocida convencionalmente en presencia de la capa de núcleo elástico (partícula revestida) con la capa intermedia. En el caso de que la capa de núcleo elástico (partícula revestida) con la capa intermedia se obtenga en forma de emulsión, es preferible realizar la polimerización del monómero para la formación de la capa de carcasa mediante un procedimiento de polimerización en emulsión y, por ejemplo, la producción puede realizarse por el procedimiento desvelado en el documento WO 2005/028546.

### 3. La composición de resina líquida

Con respecto a la composición de resina líquida de la invención, el contenido de las partículas de polímero (B) es preferentemente del 1 % en masa o superior (más preferentemente del 2 % en masa o superior e incluso más

preferentemente del 3 % en masa o superior) de la composición de resina líquida y preferentemente del 60 % o inferior (más preferentemente del 50 % en masa o inferior e incluso más preferentemente del 40 % en masa o inferior). En el caso de que el contenido de las partículas de polímero (B) sea menor del 1 % en masa, con respecto al producto curado de la invención obtenido usando la composición de resina líquida, el efecto pretendido de mejorar la resistencia al impacto y de mejorar la tenacidad no puede obtenerse suficientemente en algunos casos. Adicionalmente, si el contenido de las partículas de polímero (B) supera el 60 % en masa, no puede obtenerse una dispersabilidad suficiente en algunos casos.

Puesto que las partículas de polímero (B) contenidas en la composición de resina líquida de la invención tienen la capa intermedia mencionada anteriormente, un aumento de la viscosidad de la composición de resina líquida debido a la adición de las partículas de polímero (B) puede reducirse en gran medida. Un procedimiento para medir la viscosidad de la composición de resina líquida se describirá más adelante.

Las partículas de polímero (B) que se usarán en la invención se usan, como se describirá más adelante, mezclándolas con el componente de resina (A) sin someterlo a solidificación y secado, de manera que las partículas de polímero (B) se dispersan en un estado de partículas primarias en la composición de resina líquida. Más concretamente, las partículas de polímero (B) se dispersan en un estado en el que el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/diámetro de partícula numérico medio (Mn) es 3 o menor (preferentemente 2,5 o menor, más preferentemente 2 o menor e incluso más preferentemente 1,5 o menor). Con respecto a la composición de resina líquida que contiene las partículas de polímero (B) con el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/diámetro de partícula numérico medio (Mn) mayor de 3, incluso aunque el producto curado se obtenga a partir de la composición de resina líquida, se hace difícil provocar un efecto significativo (por ejemplo, resistencia al impacto) por adición de las partículas de polímero (B).

En esta memoria descriptiva, se mide el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/diámetro de partícula numérico medio (Mn), como se describe más adelante midiendo respectivamente el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) y el diámetro de partícula numérico medio (Mn) de las partículas de polímero (B) en la composición de resina líquida usando un Microtrack UPA (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.) y dividiendo el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) por el diámetro de partícula numérico medio (Mn).

Adicionalmente, la composición de resina líquida de la invención puede configurarse mezclando dos o más clases de las composiciones de resina líquida de la invención que tengan diferentes grados de dispersión.

#### 4. Procedimiento de preparación de la composición de resina líquida

La composición de resina líquida de la invención se prepara preferentemente de forma que implica una primera etapa de aglomeración de las partículas de polímero (B) mezclando un látex acuoso que contiene las partículas de polímero (B) (más particularmente como una mezcla de reacción después de la producción de las partículas de polímero (B) por polimerización en emulsión) con un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua del 5 % en masa o mayor y del 40 % en masa o inferior a 20 °C y mezclando adicionalmente el látex con una cantidad en exceso de agua; una segunda etapa de obtención de una solución de disolvente orgánico de las partículas de polímero (B) separando y recuperando las partículas de polímero (B) aglomeradas de la fase líquida y posteriormente, mezclando de nuevo las partículas de polímero (B) con un disolvente orgánico; y una tercera etapa de mezcla de esta solución de disolvente orgánico con el componente de resina (A) y después retirar el disolvente orgánico por destilación. En el presente documento, la proporción de diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/diámetro de partícula numérico medio (Mn) de las partículas de polímero (B) en la composición de resina líquida es preferentemente no mayor de 2 veces, más preferentemente no mayor de 1,8 veces, adicionalmente preferentemente no mayor de 1,6 veces e incluso más preferentemente no mayor de 1,4 veces el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/diámetro de partícula numérico medio (Mn) de las partículas de polímero (B) en el látex acuoso. Con tal configuración, la composición de resina líquida en la que las partículas de polímero (B) están dispersadas en un estado de partícula primaria puede obtenerse fácilmente. En lo sucesivo en el presente documento, se describirá un procedimiento de preparación de la composición de resina líquida con más detalle.

##### 4-1. La primera etapa

La primera etapa implica una operación de mezcla de un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua de preferentemente el 5 % en masa o superior y del 40 % en masa o inferior (particularmente del 30 % en masa o inferior) a 20 °C y un látex acuoso que contiene partículas de polímero (B) obtenidas por polimerización en emulsión. El uso de tal disolvente orgánico hace posible provocar la separación de fases cuando el agua se añade adicionalmente después de la operación de mezcla mencionada anteriormente (descrita más adelante) y se aglomeran las partículas de polímero (B) en la interfaz en un estado moderado tal que es posible la redispersión.

Si la solubilidad del disolvente orgánico es menor del 5 % en masa, la mezcla del disolvente orgánico y el látex acuoso que contiene las partículas de polímero (B) en ocasiones se hace bastante difícil. Adicionalmente, si la solubilidad supera el 40 % en masa, la separación y recuperación de las partículas de polímero (B) de la fase líquida (principalmente una fase acuosa) en ocasiones resulta difícil en la segunda etapa (descrita más adelante).

Ejemplos del disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua del 5 % en masa o superior y del 40 % en masa

o inferior a 20 °C incluyen cetonas tales como metil etil cetona, ésteres como formiato de metilo, acetato de metilo y acetato de etilo, éteres tales como éter dietílico, dietil éter de etilenglicol y tetrahidropirano, acetales tales como metilal y alcoholes tales como alcohol isobutílico y alcohol sec-butílico. Estos disolventes orgánicos pueden usarse en solitario o en combinación.

- 5 El disolvente orgánico que se usará en la primera etapa puede ser una mezcla de disolventes orgánicos siempre y cuando la mezcla en su conjunto muestre una solubilidad en agua del 5 % en masa o superior y del 40 % en masa o inferior a 20 °C. Por ejemplo, la mezcla de disolvente orgánico puede ser una combinación adecuada de dos o más seleccionados a partir de disolventes orgánicos poco solubles en agua y disolventes orgánicos muy solubles en agua. Los ejemplos de disolventes orgánicos poco solubles en agua pueden incluir cetonas tales como metilpropilcetona, dietilcetona, metilisobutilcetona y etilbutilcetona; ésteres tales como carbonato de dietilo, formiato de butilo, acetato de propilo y acetato de butilo; éteres tales como diisopropil éter y dibutil éter; hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano y octano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y cloroformo; y los ejemplos de disolvente orgánico muy soluble en agua pueden incluir cetonas tales como acetona y ciclohexanona; ésteres tales como  $\gamma$ -valerolactona y monometiléter acetato de etilenglicol; alcoholes tales como etanol, alcohol isopropílico y alcohol t-butílico; y tetrahidrofurano.

El disolvente orgánico que se usará en la primera etapa es preferentemente uno que tenga una densidad relativa menor que la del agua en términos de fácil retirada de la fase líquida (principalmente una fase acuosa) en la segunda etapa descrita más adelante.

- 20 La cantidad de mezcla del disolvente orgánico a mezclar con el látex acuoso es preferentemente 50 partes en masa o mayor (particularmente 60 partes en masa o mayor) y 250 partes en masa o menor (particularmente 150 partes en masa o menor) a 100 partes en masa del látex acuoso. Si la cantidad de mezcla del disolvente orgánico es menor de 50 partes en masa, tiende a ser difícil producir los aglomerados de las partículas de polímero (B) contenidas en el látex acuoso en algunos casos. Adicionalmente, si la cantidad de mezcla del disolvente orgánico supera las 250 partes en masa, la cantidad de agua necesaria para aglomerar las partículas de polímero (B) posteriormente aumenta y la eficacia de producción puede reducirse posiblemente en algunos casos.

- 25 Pueden emplearse para la operación de mezcla mencionada anteriormente del látex acuoso y el disolvente orgánico aparatos conocidos convencionalmente. Por ejemplo, puede usarse un aparato común tal como un tanque de agitación equipado con paletas agitadoras, y pueden usarse también una mezcladora estática (un aparato de mezcla estática) y una mezcladora en línea (un sistema que incorpora un aparato de agitación en una parte de una tubería).

- 30 La primera etapa implica una operación de mezcla del látex acuoso y el disolvente orgánico y posteriormente una operación para añadir adicionalmente y mezclar una cantidad en exceso de agua. Por consiguiente, ocurre la separación de fases y, de esta manera, las partículas de polímero (B) pueden aglomerarse en un estado moderado. Adicionalmente, la mayor parte de los electrolitos tales como un emulsionante o dispersante soluble en agua, un iniciador de polimerización que tiene solubilidad en agua o un agente reductor usado en el momento de preparar el látex acuoso pueden eluirse simultáneamente a la fase acuosa.

- 35 La cantidad de mezcla de agua es preferentemente 40 partes en masa o mayor (particularmente 60 partes en masa o mayor) y 300 partes en masa o menor (particularmente 250 partes en masa o menor) a 100 partes en masa del disolvente orgánico usado en el momento de la mezcla con el látex acuoso. Si la cantidad de mezcla del agua es menor de 40 partes en masa, en ocasiones resulta difícil aglomerar las partículas de polímero (B). Adicionalmente, si la cantidad de mezcla de agua supera las 300 partes en masa, la concentración de disolvente orgánico en las partículas de polímero (B) aglomeradas resulta baja, de manera que la dispersabilidad de las partículas de polímero (B) puede deteriorarse en algunos casos, es decir, tarda un largo tiempo en redispersar las partículas de polímero (B) aglomeradas en la segunda etapa descrita más adelante.

- 40 La mezcla del agua mencionada anteriormente se realiza preferentemente con agitación o en una condición de fluidización que puede dar una fluidez similar a la conseguida por agitación en términos de evitar que las partículas de polímero (B) se desagloren parcialmente. En concreto, puede mencionarse una operación discontinua o una operación continua en un tanque agitado equipado con un agitador. Adicionalmente, el procedimiento de adición de agua puede ser un procedimiento de adición continua o un procedimiento de adición de una sola vez.

#### 50 4-2. La segunda etapa

La segunda etapa implica una operación de separación y recuperación de las partículas de polímero (B) aglomeradas a partir de la fase líquida para obtener un adyuvante de la partícula de polímero (B). Las materias extrañas solubles en agua tales como un emulsionante pueden separarse y retirarse de las partículas de polímero (B) mediante tal operación.

- 55 Un procedimiento para separar y recuperar las partículas de polímero (B) aglomeradas de la fase líquida puede ser, por ejemplo, un procedimiento para descargar la fase líquida (principalmente una fase acuosa), en el caso de usar el tanque agitado en la primera etapa, de la parte inferior de un tanque agitado puesto que las partículas de polímero (B) aglomeradas generalmente tienen flotabilidad respecto a la fase líquida, o un procedimiento de filtración de la

fase líquida usando un papel de filtro, un filtro de tela o un tamiz metálico con aberturas relativamente grandes.

La cantidad de disolvente orgánico contenido en los aglomerados de las partículas de polímero (B) es preferentemente del 30 % en masa o superior, (particularmente del 35 % en masa o superior) y del 75 % en masa o inferior (particularmente del 70 % en masa o inferior) respecto a la masa total de las partículas de polímero (B). Si el contenido del disolvente orgánico es menor del 30 % en masa, pueden ocurrir inconvenientes, es decir, puede tardar un largo tiempo en la fase de redispersión de los aglomerados de las partículas de polímero (B) en un disolvente orgánico en la siguiente etapa, o los aglomerados tienden a permanecer. Adicionalmente, si el contenido del disolvente orgánico supera el 75 % en masa, puesto que está disuelta una gran cantidad del disolvente orgánico y permanece en el agua, en ocasiones esto provoca la aglomeración de las partículas de polímero (B) en la tercera etapa.

En esta memoria descriptiva, la cantidad de disolvente orgánico contenido en los aglomerados de las partículas de polímero (B) se midió pesando con precisión los aglomerados de las partículas de polímero (B), secando los aglomerados a 120 °C durante 5 minutos y midiendo la pérdida de peso.

La segunda etapa incluye una operación de mezcla de los aglomerados de las partículas de polímero (B) con un disolvente orgánico. Puesto que las partículas de polímero (B) están aglomeradas en un estado moderado, la mezcla de las mismas con el disolvente orgánico hace posible redispersar fácilmente las partículas de polímero (B) en el disolvente orgánico en un estado de partículas primarias.

Ejemplos del disolvente orgánico que se usará en la segunda etapa incluyen aquellos ejemplificados para la primera etapa. El uso de tal disolvente orgánico retira el agua contenida en las partículas de polímero (B) por formación de un azeótropo del disolvente orgánico con agua en el momento de retirar el disolvente orgánico por destilación en la tercera etapa descrita más adelante. Adicionalmente, el disolvente orgánico que se usará en la segunda etapa puede ser diferente del disolvente orgánico usado en la primera etapa; sin embargo, en términos de redispersión fiable de los aglomerados en la segunda etapa, el disolvente orgánico es preferentemente del mismo tipo que el disolvente orgánico usado en la primera etapa.

La cantidad de mezcla del disolvente orgánico a usar en la segunda etapa es preferentemente de 40 partes en masa o mayor (más preferentemente 200 partes en masa o mayor) y 1.400 partes en masa o menor (más preferentemente 1.000 partes en masa o menor) a 100 partes en masa de los aglomerados de las partículas de polímero (B). Si la cantidad de mezcla del disolvente orgánico es menor de 40 partes en masa, las partículas de polímero (B) son difíciles de dispersar uniformemente en el disolvente orgánico y, en ocasiones, las partículas de polímero (B) aglomeradas permanecen en una forma voluminosa o la viscosidad aumenta dando como resultado dificultad de manipulación de las partículas de polímero (B). Adicionalmente, si la cantidad de mezcla del disolvente orgánico supera las 1.400 partes en masa, se requieren una gran cantidad de energía y un aparato a gran escala en el momento de la retirada del disolvente orgánico por destilación en la tercera etapa descrita más adelante, y esto es anti-económico.

En la invención, es preferible realizar, entre la primera etapa y la segunda etapa, una operación de separación y recuperación de las partículas de polímero (B) aglomeradas de la fase líquida, mezclando las partículas de polímero (B) de nuevo con un disolvente orgánico con una solubilidad en agua del 5 % en masa o superior y del 40 % en masa o inferior a 20 °C y, posteriormente, mezclando con una cantidad en exceso de agua para aglomerar las partículas de polímero una vez o más. Por consiguiente, la cantidad restante de materias extrañas solubles en agua, tales como un emulsionante contenido en el adyuvante de partícula de polímero (B), puede reducirse en mayor medida.

#### 4-3. La tercera etapa

La tercera etapa incluye una operación de sustitución del disolvente orgánico en la solución de disolvente orgánico de las partículas de polímero (B) obtenidas en la segunda etapa con el componente de resina (A) líquida. Tal operación dispersa uniformemente las partículas de polímero (B) y da una composición de resina líquida con una menor cantidad de materias extrañas restantes, tales como un emulsionante. Adicionalmente, el agua que queda en las partículas de polímero (B) puede retirarse por destilación azeotrópica.

La cantidad de mezcla del componente de resina (A) a usar en la tercera etapa puede ajustarse apropiadamente de forma que corresponda a la concentración de las partículas de polímero (B) en la composición de resina líquida final deseada.

Convencionalmente, pueden emplearse procedimientos conocidos como un procedimiento para remplazar el disolvente orgánico con el componente de resina (A) líquida. Los ejemplos de los mismos incluyen un procedimiento de cargar un tanque con una mezcla de la solución de disolvente orgánico del componente de resina (A) y retirar el disolvente orgánico por calentamiento y destilación a presión reducida, un procedimiento de puesta en contacto a contra-flujo de un gas seco y la mezcla mencionada anteriormente en un tanque, un procedimiento continuo usando un evaporador de tipo película fina y un procedimiento usando una extrusora equipada con un mecanismo de evaporación o un tanque agitado continuo. Las condiciones tales como la temperatura o el tiempo requerido en el momento de retirar el disolvente orgánico por destilación pueden seleccionarse apropiadamente en una extensión tal

que la calidad de la composición de resina líquida a obtener no se deteriore. Adicionalmente, la cantidad de la materia volátil que queda en la composición de resina líquida puede seleccionarse apropiadamente en una extensión de que no haya problemas en términos del fin de uso de la composición de resina líquida.

#### 5. Producto curado

5 La invención incluye un producto curado obtenido curando la composición de resina líquida mencionada anteriormente. Con respecto a la composición de resina de la invención, puesto que las partículas de polímero (B) están dispersadas en un estado de partícula primaria, el curado de la composición de resina da fácilmente un producto curado en el que las partículas de polímero (B) están dispersadas uniformemente. Adicionalmente, las partículas de polímero (B) apenas se hinchan y la viscosidad de la composición de resina líquida es baja, de manera  
10 que se obtiene un producto curado con alta trabajabilidad.

La composición de resina líquida de la invención está compuesta de un compuesto orgánico líquido y las partículas de polímero (B) y, en el caso de que no contenga una resina curable, la composición de resina líquida puede curarse después de mezclarla con una resina curable por un procedimiento de mezcla convencional. Puesto que la composición de resina líquida de la invención contiene las partículas de polímero (B) dispersadas en el estado de  
15 partícula primaria, las partículas de polímero (B) pueden dispersarse uniformemente en la composición de resina incluso si se mezclan con la resina curable sin realizar una operación de dispersión especial y, de esta manera, puede obtenerse el producto curado en el que las partículas de polímero (B) están dispersadas uniformemente.

El procedimiento de curado de la composición de resina líquida de la invención puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con el modo de la resina curable y, por ejemplo, el curado puede realizarse por un procedimiento de curado convencional, es decir, mediante un agente de curado o catalizador, o la función de calor, luz (rayos ultravioletas o similares) o un haz de radiación (un haz de electrones o similar), combinaciones de los  
20 mismos o similares. Adicionalmente, el producto curado puede obtenerse a partir de la composición de resina líquida de la invención por un procedimiento de moldeo conocido convencionalmente tal como un procedimiento de moldeo por transferencia, un procedimiento de moldeo por inyección, un procedimiento de moldeo compresivo, un  
25 procedimiento de moldeo por colada, revestimiento y cocción o un procedimiento de estereolitografía.

#### 6. Aplicaciones

Las aplicaciones de la composición de resina líquida y su producto curado pueden ejemplificarse de acuerdo con la clase de componente de resina (A) y Ejemplos de los mismos incluyen, en el caso de una resina de poliéster insaturada, un aglutinante de plástico reforzado con fibra (FRP); materiales de construcción para azoteas y cobertizos para coches; equipamiento doméstico y materiales para bañeras y fosas sépticas; equipos de transporte tales como automóviles, barcos a motor y barcos a vela; componentes eléctricos y similares. Adicionalmente, puede usarse una resina de éster vinílico para los productos de FRP y revestimientos de resina para tanques y conductos; revestimientos de tanques de petróleo; oligómeros de tintas resistentes a soldadura; y materiales estructurales de embarcaciones de alta velocidad y cruceros de placer y automóviles. Además, puede usarse una resina de acrilato para adhesivos; materiales de revestimiento para metales, plásticos y construcciones; mezclas de mortero y similares. Adicionalmente, puede usarse una resina de fenol para los componentes eléctricos y los componentes electrónicos; los componentes eléctricos en la periferia de los motores de automoción; pistones de frenos de disco y similares. También puede usarse una resina epoxi de tipo bisfenol A entre las resinas epoxi para adhesivos; materiales de revestimiento, materiales para laminado con fibras de vidrio y similares. Puede usarse una resina epoxi alicíclica para materiales de aislamiento eléctrico y similares. Puede usarse una resina de oxetano para visualización de las partes relacionadas tales como películas antirreflectantes, películas antiestáticas, revestimientos duros y filtros de color; estructuras tridimensionales fotorresistentes y similares. Puede usarse una resina de éster del ácido cianico para los materiales compuestos resistentes al calor para aplicaciones aeroespaciales y similares. En el caso de que se use un compuesto orgánico líquido como el componente de resina (A), al mezclarlo con una  
30 resina de bismaleimida (compuesto), el compuesto orgánico líquido puede usarse para materiales compuestos resistentes al calor para aplicaciones aeroespaciales y similares.

#### Ejemplos

La invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos; sin embargo, no se pretende que la invención esté limitada a esto. Pueden hacerse modificaciones apropiadamente sin alejarse del fin mencionado anterior y posteriormente, y todos ellas se incluyen en el alcance técnico de la invención. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, "partes" y "%" significan respectivamente "partes en masa" y "% en masa".

#### Procedimiento de evaluación

En primer lugar, se describirán a continuación los procedimientos de evaluación de las composiciones de resina líquida producidas en los ejemplos y ejemplos comparativos.

## [1] Medición del diámetro de partícula promedio y grado de dispersión

El diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) y el diámetro de partícula numérico medio (Mn) de las partículas de polímero (B) dispersadas en cada látex acuoso y composición de resina líquida se midieron usando Microtrack UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.). Con respecto a cada látex acuoso, se usó una muestra obtenida por dilución con agua desionizada como una muestra de medición y con respecto a cada composición de resina líquida, se usó una muestra obtenida por dilución con metil etil cetona como una muestra de medición. La medición se realizó introduciendo los índices de refracción de agua o metil etil cetona, introduciendo después los índices de refracción respectivos de las partículas de polímero y ajustando la concentración de la muestra en un intervalo de 0,6 a 0,8 para un Nivel de Señal en un tiempo de medición de 600 segundos. El grado de dispersión se midió calculando Mv/Mn usando los valores de Mv y Mn.

## [2] Medición de la viscosidad

La viscosidad de cada composición de resina líquida se midió usando un viscosímetro digital de tipo DV-II + Pro fabricado por BROOKFIELD. El uso entre el husillo CPE-41 y CPE-52 se determinó dependiendo de las regiones de viscosidad y la viscosidad se midió a una tasa de cizalla de 10 (1/s) a una temperatura de medición de 50 °C.

## 15 1. Formación de la capa de núcleo

## Ejemplo de Producción 1-1: Preparación de látex de caucho de polibutadieno (R-1)

En un aparato de polimerización resistente a la presión de 100 l, se añadieron 200 partes en masa de agua desionizada, 0,03 partes en masa de fosfato tripotásico, 0,25 partes en masa de dihidrogenofosfato potásico, 0,002 partes en masa de sal disódica del ácido etilendiamina tetra-acético (EDTA), 0,001 partes en masa de sal de sulfato ferroso heptahidrato (Fe), y 1,5 partes en masa de dodecibencenosulfonato sódico (SDS) y, mientras se agitaban, se retiró el oxígeno realizando una sustitución por suficiente nitrógeno. Después de eso, se añadieron 100 partes en masa de butadieno (BD) al sistema y el sistema se calentó a 45 °C. Posteriormente se añadieron 0,015 partes en masa de hidroperóxido de p-mentano (PHP) y, sucesivamente, 0,04 partes en masa de formaldehído sulfoxilato sódico (SFS), y la polimerización se inició. Después de 4 horas desde el inicio de la polimerización, se añadieron 0,01 partes en masa de PHP, 0,0015 partes en masa de EDTA y 0,001 partes en masa de Fe. Después de la polimerización durante 10 horas, el monómero restante se evaporó y se retiró a presión reducida para completar la polimerización para obtener un látex (R-1) que contenía partículas de caucho de polibutadieno. El diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas de caucho de polibutadieno contenidas en el látex obtenido era de 0,10 µm.

## 30 Ejemplo de Producción 1-2: Preparación de látex de caucho de estireno-butadieno (R-2)

Un látex (R-2) que contenía partículas de caucho de estireno-butadieno se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se añadieron 75 partes en masa de BD y 25 partes en masa de estireno (ST) al sistema en lugar de 100 partes en masa de BD. El diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas de caucho de estireno-butadieno contenidas en el látex obtenido era de 0,10 µm.

## 35 Ejemplo de Producción 1-3: Preparación de látex de caucho de poliorganosiloxano (R-3)

Después de que una mezcla de 200 partes en masa de agua desionizada, 1,0 partes en masa de SDS, 1,0 partes en masa de ácido dodecibencenosulfónico, 97,5 partes en masa de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo, con un peso molecular promedio de 2.000, y 2,5 partes en masa de  $\gamma$ -metacriloiloxipropildimetoxisilano se mezclara a 10.000 rpm durante 5 minutos mediante una homomezcladora, la mezcla se hizo pasar a través de un homogeneizador de alta presión tres veces a una presión de 50 MPa (500 bar) para preparar una emulsión de siloxano. Esta emulsión se añadió rápidamente a un reactor de vidrio equipado conjuntamente con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, una entrada de flujo de nitrógeno y un aparato de adición para monómeros y materias primas auxiliares tales como un emulsionante. Mientras se agitaba el sistema, se inició una reacción a 30 °C. Después de 6 horas, el sistema se enfrió a 23 °C y se dejó reposar durante 20 horas, el pH del sistema se llevó a 6,8 mediante hidrogenocarbonato sódico para completar la polimerización y se obtuvo un látex (R-3) que contenía partículas de caucho de poliorganosiloxano. El diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas de caucho de poliorganosiloxano contenido en el látex obtenido era de 0,28 µm.

## Ejemplo de Producción 1-4: Preparación de látex de caucho de acrílico (R-4)

Después de que un reactor de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, una entrada de flujo de nitrógeno y un aparato para adición de monómeros y un emulsionante se cargara con 180 partes en masa de agua desionizada, 0,002 partes en masa de EDTA, 0,001 partes en masa de Fe, 0,04 partes en masa de SFS y 0,5 partes en masa de SDS, la mezcla se calentó a 45 °C mientras se agitaba en una corriente de nitrógeno. A continuación, una mezcla de 98 partes en masa de acrilato de n-butilo (BA), 2 partes en masa de metacrilato de alilo (ALMA) y 0,02 partes en masa de hidroperóxido de cumeno (CHP) se añadió gota a gota durante 5 horas. Adicionalmente, aparte de la adición de la mezcla de monómero mencionada anteriormente, se añadió continuamente una concentración del 5 % en peso de SDS preparada a partir de una parte en masa de SDS durante

5 horas. La agitación continuó durante 1 hora desde la finalización de la adición de mezcla de monómero para completar la polimerización y se obtuvo un látex (R-4) que contenía partículas de caucho de acrílico. El diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas de caucho de acrílico contenidas en el látex obtenido era 0,11  $\mu\text{m}$ .

5 2. Preparación de las partículas de polímero (formación de la capa intermedia y capa de carcasa) Ejemplos de Producción 2-1 a 2-4: Preparación de los látex de polímero de núcleo-carcasa (L-1 a L-4)

10 Un recipiente de vidrio de 3 l se cargó con 440 partes en masa de agua desionizada y 450 partes en masa de cada látex (R-1 a R-4) obtenido en los Ejemplos de Producción 1-1 a 1-4 en términos de contenido sólido y, mientras el recipiente de vidrio se evacuaba con nitrógeno, la mezcla se agitó a 50 °C durante 30 minutos. Después de que se añadieran 0,012 partes en masa de EDTA, 0,006 partes en masa de Fe y 0,24 partes en masa de SFS, se añadieron 12 partes en masa de isocianurato de trialilo (TAIC) todas a la vez. Sucesivamente, se añadieron 0,04 partes en masa de hidroperóxido de terc-butilo (TBP) para iniciar la polimerización. Después de que la agitación continuara durante 1 hora, una mezcla de 78 partes en masa de ST, 36 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 36 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA) y 0,12 partes en masa de TBP se añadió continuamente durante 2 horas para realizar la polimerización con injerto. Tras completarse la adición, la agitación se realizó durante otras 2 horas para terminar la reacción y se obtuvieron los látex (L-1 a L-4) de polímeros de núcleo-carcasa. Los resultados de medición de diámetros de partícula promedio en volumen de los polímeros de núcleo-carcasa contenidos en los látex obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo de Producción 2-5: Preparación de látex de polímero de núcleo-carcasa (L-5)

20 Un recipiente de vidrio 3 l se cargó con 750 partes en masa (450 partes en masa en términos de partículas de caucho natural) de un látex de caucho natural (SeLatex 3821: fabricado por SRI Hybrid Ltd.) y 1080 partes en masa de agua desionizada y mientras el recipiente de vidrio se evacuaba con nitrógeno, la mezcla se agitó a 50 °C. Después de que se añadieran 0,6 partes en masa de tetraetilpentamina (TEPA) que servía como co-catalizador, 12 partes en masa de TAIC se añadieron juntas. Sucesivamente, se añadieron 0,04 partes en masa de TBP para iniciar la polimerización. Después de que la agitación continuara durante 1 hora, se añadieron 12 partes en masa de SDS y 15 partes en masa de ácido dodecilsulfónico (DBSA), como un ácido para la neutralización, para ajustar el pH del sistema a 7. Posteriormente, se añadieron 0,012 partes en masa de EDTA, 0,006 partes en masa de Fe y 0,24 partes en masa de SFS, posteriormente se añadió una mezcla de 72 partes en masa de ST, 36 partes en masa de AN, 36 partes en masa de GMA, 6 partes en masa de ALMA y 0,12 partes en masa de TBP continuamente durante 2 horas para realizar la polimerización por injerto. Tras completarse la adición, la agitación se realizó durante 2 horas más para terminar la reacción y se obtuvo un látex (L-5) de un polímero de núcleo-carcasa. El diámetro de partícula promedio en volumen del polímero de núcleo-carcasa contenido en el látex obtenido era 0,83  $\mu\text{m}$  (véase la Tabla 1).

Ejemplos de Producción 2-6 a 2-8: Preparación de látex de polímero en núcleo-carcasa (L-6 a L-8)

35 Los látex (L-6 a L-8) de polímeros de núcleo-carcasa se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 2-1, excepto que las cantidades y los tipos de TAIC añadidos en el Ejemplo de Producción 2-1 se cambiaron como se muestra en la Tabla 1. Los resultados de medición de los diámetros de partícula promedio en volumen de los polímeros de núcleo-carcasa contenidos en los látex obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos de Producción 2-9 a 2-13: Preparación de látex de polímero de núcleo-carcasa (L-9 a L-13)

40 Los látex (L-9 a L-13) de los polímeros de núcleo-carcasa se obtuvieron de la misma manera que en los Ejemplos de Producción 2-1 a 2-5, excepto que se omitió la etapa de adición de TEPA (solo en el Ejemplo de Producción 2-5), TAIC y TBP y la continuación de la agitación durante 1 hora en los Ejemplos de Producción 2-1 a 2-5 y la polimerización por injerto se realizó directamente después de la adición de SFS. Los resultados de medición de los diámetros de partícula promedio en volumen de los polímeros de núcleo-carcasa contenidos en los látex obtenidos se muestran en la Tabla 2.

45 Ejemplos de Producción 2-14 y 2-15: Preparación de látex de polímero de núcleo-carcasa (L-14 y L-15)

50 Un recipiente de vidrio 3 l se cargó con 1575 partes en masa (510 partes en masa en términos de partículas de caucho de polibutadieno) del látex (R-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 1-1 y 315 partes en masa de agua desionizada y mientras el recipiente de vidrio se evacuaba con nitrógeno, la mezcla se agitó a 50 °C. Después de que se añadieran 0,012 partes en masa de EDTA, 0,006 partes en masa de Fe y 0,24 partes en masa de SFS, se añadieron 12 partes en masa de isocianurato de trialilo (TAIC) todas a la vez. Sucesivamente, se añadieron 0,04 partes en masa de hidroperóxido de terc-butilo (TBP) para iniciar la polimerización. Después de que la agitación continuara durante 1 hora, las mezclas de 0,08 partes en masa de TBP y monómeros de injerto que tenían las composiciones mostradas en la Tabla 3 (L-14: 42 partes en masa de ST, 12 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA) y 36 partes en masa de GMA, L-15: 42 partes en masa de ST, 21 partes en masa de MMA, 18 partes en masa de BA y 9 partes en masa de ALMA) se añadieron continuamente durante 1,2 horas para realizar la polimerización por injerto. Después de completarse la adición, la agitación se realizó durante otras 2 horas para terminar la reacción y se obtuvieron los látex (L-14 y 15) de los polímeros de núcleo-carcasa. Los resultados de medición de diámetros de partícula promedio en volumen de los polímeros de núcleo-carcasa contenidos en los

látex obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos de Producción 2-16 y 2-17: Preparación de látex de polímero de núcleo-carcasa (L-16 y L-17)

5 Los látex (L-16 y L-17) de polímeros de núcleo-carcasa se obtuvieron de la misma manera que en los Ejemplos de Producción 2-14 y 2-15, excepto porque se omitió la etapa de adición de TAIC y TBP y la continuación de la agitación durante 1 hora en los Ejemplos de Producción 2-14 y 2-15 y la polimerización por injerto se realizó directamente después de la adición de SFS. Los resultados de la medición de los diámetros de partícula promedio en volumen de los polímeros de núcleo-carcasa contenidos en los látex obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Ejemplos de Producción 2-18: Preparación de látex de polímero de núcleo-carcasa (L-18)

10 Un recipiente de vidrio de 3 l se cargó con 1480 partes en masa (480 partes en masa en términos de partícula de caucho de estireno-butadieno) del látex (R-2) obtenido en el Ejemplo de Producción 1-2 y 380 partes en masa de agua desionizada y mientras el recipiente de vidrio se evacuaba con nitrógeno, la mezcla se agitó a 50 °C. Después se añadieron 0,012 partes en masa de EDTA, 0,006 partes en masa de Fe y 0,24 partes en masa de SFS, y se añadieron 12 partes en masa de isocianurato de triálilo (TAIC) todas a la vez. Sucesivamente, se añadieron 0,04  
15 partes en masa de hidroperóxido de terc-butilo (TBP) para iniciar la polimerización. Después de continuar la agitación durante 1 hora, las mezclas de 60 partes en masa de ST, 24 partes en masa de AN, 36 partes en masa de GMA y 0,10 partes en masa de TBP se añadieron continuamente durante 1,6 horas para realizar la polimerización por injerto. Tras completarse la adición, la agitación se realizó durante 2 horas más para terminar la reacción y se obtuvo un látex (L-18) de un polímero de núcleo-carcasa. El resultado de medición del diámetro de partícula  
20 promedio en volumen del polímero de núcleo-carcasa contenido en el látex obtenido era de 0,11 µm.

Ejemplo de Producción 2-19: Preparación de látex de polímero de núcleo-carcasa (L-19)

25 El látex (L-19) del polímero de núcleo-carcasa se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 2-18, excepto que se omitió la etapa de adición de TAIC y TBP y la continuación de la agitación durante 1 hora en el Ejemplo de Producción 2-18 y la polimerización por injerto se realizó directamente después de la adición de SFS. El resultado de la medición del diámetro de partícula promedio en volumen del polímero de núcleo-carcasa contenido en el látex obtenido fue de 0,11 µm.

Ejemplo de Producción 2-20: Preparación de látex de polímero de núcleo-carcasa (L-20)

30 Un recipiente de vidrio de 3 l se cargó con 1530 partes en masa (498 partes en masa en términos de partículas de caucho de poliorganosiloxano) del látex (R-3) obtenido en el Ejemplo de Producción 1-3 y 348 partes en masa de agua desionizada y mientras el recipiente de vidrio se evacuaba con nitrógeno, la mezcla se agitó a 50 °C. Después se añadieron 0,012 partes en masa de EDTA, 0,006 partes en masa de Fe y 0,24 partes en masa de SFS, y se añadieron 12 partes en masa de TAIC todas a la vez. Sucesivamente, se añadieron 0,04 partes en masa de TBP para iniciar la polimerización. Después de que la agitación continuara durante 1 hora, se añadió continuamente una  
35 mezcla de 54 partes en masa de ST, 24 partes en masa de AN, 12 partes en masa de GMA, 12 partes en masa de ALMA y 0,10 partes en masa de TBP durante 1,6 hora para realizar la polimerización por injerto. Una vez completada la adición, la agitación se realizó durante otras 2 horas más para terminar la reacción y se obtuvo un látex (L-20) de un polímero de núcleo-carcasa. El resultado de la medición del diámetro de partícula promedio en volumen del polímero de núcleo-carcasa contenido en el látex obtenido era de 0,30 µm.

Ejemplo de Producción 2-21: Preparación de látex de polímero de núcleo-carcasa (L-21)

40 El látex (L-21) de polímero de núcleo-carcasa se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 2-20, excepto que se omitió la etapa de adición de TAIC y TBP y la continuación de la agitación durante 1 hora en el Ejemplo de Producción 2-20 y la polimerización por injerto se realizó directamente después de la adición de SFS. El resultado de la medición del diámetro de partícula promedio en volumen del polímero de núcleo-carcasa contenido en el látex obtenido era de 0,30 µm.

45 Ejemplos 1 a 23 y Ejemplos Comparativos 1 a 15: Preparación de las composiciones de resina líquida M-1 a M-38

En un tanque de mezcla de 1 l a 25 °C, se introdujeron 126 g de metil etil cetona (MEK), se añadieron sucesivamente 126 g de cada uno de los látex acuosos (L-1 a L-21) de los polímeros de núcleo-carcasa obtenidos en los Ejemplos de Producción 2-1 a 2-21 mientras se agitaba. Después de una mezcla uniforme, se añadieron 200  
50 g de agua a una velocidad de alimentación de 80 g/minuto. Después de que se completara la alimentación de agua, la agitación se detuvo rápidamente. En ese momento, se obtuvieron una suspensión líquida que contenía aglomerados flotantes y una fase acuosa que contenía una porción del disolvente orgánico. A continuación, 350 g de la fase acuosa se descargaron a través de un puerto de descarga localizado en la parte inferior del tanque, dejando los aglomerados que contenían una porción de la fase acuosa. Los aglomerados obtenidos se mezclaron uniformemente con 90 g de MEK para obtener una dispersión en la que los polímeros de núcleo-carcasa se  
55 dispersaron uniformemente. Después de que se mezclaran los componentes de resina mostrados en las Tablas 1 a



5 6 en las cantidades mostradas en las Tablas 1 a 6 (las cantidades mostradas en las Tablas 1 a 6 son cantidades en términos de contenido de sólidos), se destiló MEK a presión reducida para obtener las composiciones de resina líquida (M-1 a M-38) que contenían los polímeros de núcleo-carcasa. Estas composiciones de resina líquida se diluyeron con MEK y los diámetros de partícula promedio de los polímeros de núcleo-carcasa dispersados en las composiciones de resina líquida se midieron mediante un Microtrack UPA 150. Los resultados de la medición de la viscosidad de las composiciones de resina líquida obtenida se muestran en la Tabla 1 a la Tabla 6.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Composición de resina líquida		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-6	M-9
látex		L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8	L-1
capa de núcleo (phr)		BD (75)	ST-BD (75)	poli-organo siloxano (75)	acrilico (75)	caucho natural (75)		BD (75)		
capa intermedia (pht)				TAIC (2)			TAIC (0,3)	TAIC (4)	ALMA (2)	TAIC (2)
capa de carcasa (phr)			ST (13) AN (6) GMA (6)			ST (12) AN (6) GMA (6) ALMA (1)		ST (13) AN (6) GMA (6)		
Diámetro de partícula promedio en volumen en el látex acuoso Mv (µm)		0,11	0,11	0,31	0,12	0,83	0,11	0,11	0,11	0,11
componente de resina		JER 828EL								
tipo		75								
cantidad (phr)		25								
partícula de polímero (phr)										
diámetro de partícula promedio en volumen en la composición de resina líquida Mv (µm)		0,18	0,19	0,36	0,21	0,86	0,20	0,18	0,19	0,18
diámetro de partícula numérico medio en la composición de resina líquida Mn (µm)		0,14	0,13	0,23	0,16	0,31	0,14	0,14	0,14	0,14
grado de dispersión (Mv/ Mn)		1,29	1,46	1,56	1,31	2,77	1,41	1,28	1,34	1,25
viscosidad (Poise)		48	65	34	55	96	58	38	50	218
jER828EL: resina epoxi de tipo bisfenol A líquida (disponible en Japan Epoxi Resins Co., Ltd.)										

[Tabla 2]

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Composición de resina líquida		M-10	M-11	M-12	M-13	M-14	M-19
látex		L-9	L-10	L-11	L-12	L-13	L-9
capa de núcleo (phr)		BD (75)	ST-BD (75)	poli-organo siloxano (75)	acriló (75)	caucho natural (75)	BD (75)
capa intermedia (phr)		-					
Partícula de polímero	capa de carcasa (phr)	ST (13) AN (6) GMA (6)		ST (12) AN (6) GMA (6) ALMA (1)		ST (13) AN (6) GMA (6)	
	diámetro de partícula promedio en volumen en el látex acuoso Mv (µm)	0,11	0,11	0,31	0,12	0,84	0,11
componente de resina	tipo	JER 828EL					
	cantidad (phr)	75					
partícula de polímero (phr)		25					
Propiedades de la composición de resina líquida	diámetro de partícula promedio en volumen en la composición de resina líquida Mv (µm)	0,20	0,21	0,38	0,22	0,90	0,19
	diámetro de partícula promedio en la composición de resina líquida Mn (µm)	0,14	0,15	0,23	0,16	0,32	0,14
grado de dispersión (Mv/Mn)		1,43	1,46	1,63	1,37	2,80	1,42
viscosidad (Poise)		154	168	143	228	322	1778

[Tabla 3]

		Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Composición de resina líquida		M-16	M-17	M-18	M-19	M-20	M-21	M-22	M-23
látex		L-14							
capa de núcleo (phr)		BD (85)							
capa intermedia (phr)		TAIC (2)							
capa de carcasa (phr)		ST (7) MMA (2) GMA (6)							
diámetro de partícula promedio en volumen en el látex acuoso Mv (µm)		0,11							
componente de resina	tipo	CEL2021P	JER828EL/CEL2021P	←	OXT-101	JER828EL / OXT-101	←	Ebecryl 3700	←
	cantidad (phr)	75	37,5 / 37,5	30/30	75	37,5 / 37,5	30/30	75	60
Partícula de polímero (phr)		25	←	40	25	←	40	25	40
diámetro de partícula promedio en volumen en la composición de resina líquida Mv (µm)		0,20	0,19	0,21	0,21	0,20	0,20	0,18	0,19
diámetro de partícula numérico medio en la composición de resina líquida Mn (µm)		0,14	0,14	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14
grado de dispersión (Mv/Mn)		1,49	1,39	1,38	1,46	1,41	1,42	1,33	1,39
viscosidad (Poise)		48	58	198	27	40	108	178	485
CEL2021P: resina epoxi alicíclica (disponible en DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) OXT-101: resina de oxetano (disponible en TOAGOSEI CO, LTD.) Ebecryl 3700: resina de epoxiacrilato (disponible en DAICEL-CYTEC Company Ltd.)									

[Tabla 4]

		Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo Comparativo 11
Composición de resina líquida		M-24	M-25	M-26	M-27	M-28
látex		L-16				
capa de núcleo (phr)		BD (85)				
capa intermedia (phr)		-				
capa de carcasa (phr)		ST (7) MMA (3.5) GMA (6)				
diámetro de partícula promedio en volumen en el látex acuoso Mv (µm)		0,11				
Partícula de polímero	componente de resina	CEL2021P	JER 828EL/CEL2021P	OXT-101	JER 828EL/OXT-101	Ebecryl 3700
	cantidad (phr)	75	37,5 / 37,5	75	37,5 / 37,5	75
partícula de polímero (phr)		25				
diámetro de partícula promedio en volumen en la composición de resina líquida Mv (µm)		0,21	0,20	0,20	0,21	0,20
diámetro de partícula numérico medio en la composición de resina líquida Mn (µm)		0,14	0,14	0,13	0,14	0,14
grado de dispersión (Mv/Mn)		1,53	1,42	1,48	1,51	1,39
viscosidad (Poise)		348	164	287	182	762

[Tabla 5]

Composición de resina líquida		Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13
	látex	M-29	M-30	M-31	M-32	M-33	M-34
	capa de núcleo (phr)		L-18				
	capa intermedia (phr)		ST-BD (80)				
	capa de carcasa (phr)		TAIC (2)				
Partículas de polímero	diámetro de partícula promedio en volumen en el látex acuoso Mv (µm)		ST (10) AN (4) GMA (6)				
			0,11				
Propiedades de la composición de resina líquida	componente de resina	tipo	DEN438L	DER592A80			
		cantidad (phr)	52,5	60	52,5 (contenido de sólidos)		52,5 (contenido de sólidos)
	disolvente (phr)	MEK (30)	MEK (20)	MEK (30)	MEK (20)	MEK (30)	MEK (30)
	partículas de polímero (phr)	17,5	20	17,5	20	17,5	
	diámetro de partícula promedio en volumen en la composición de resina líquida Mv (µm)	0.20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,19
	diámetro de partícula numérico medio en la composición de resina líquida Mn (µm)	0.14	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14
	grado de dispersión (Mv/Mn)	1.38	1,48	1,43	1,45	1,46	1,43
	viscosidad (Poise)	28	65	17	48	58	45
DEN438L: resina epoxi de tipo novolac (disponible en Dow Chemical Company) DER592A80: una solución de una resina epoxi bromada en acetona al 80 % (disponible en Dow Chemical Company)							

[Tabla 6]

		Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo Comparativo 14	Ejemplo Comparativo 15
Composición de resina líquida		M-35	M-36	M-37	M-38
Partícula de polímero	látex	L-20		L-21	
	capa de núcleo (phr)	poliorganosiloxano (83)		poliorganosiloxano (83)	
	capa intermedia (phr)	TAIC (2)		-	
	capa de carcasa (phr)	ST (9) AN (4) GMA (2) ALMA (2)		ST (9) AN (4) GMA (2) ALMA (2)	
	diámetro de partícula promedio en volumen en el látex acuoso Mv ( $\mu\text{m}$ )	0,30		0,30	
Propiedades de la composición de resina líquida	componente de resina	Tipo	Matrimid TAIC 5292B	Matrimid 5292B	TAIC
		Cantidad (phr)	75		75
	partícula de polímero (phr)	25		25	
	diámetro de partícula promedio en volumen en la composición de resina líquida Mv ( $\mu\text{m}$ )	0,34	0,20	0,35	0,19
	diámetro de partícula promedio número en la composición de resina líquida Mn ( $\mu\text{m}$ )	0,23	0,14	0,22	0,14
	grado de dispersión (Mv/Mn)	1,48	1,48	1,59	1,43
	viscosidad (Poise)	44	16	155	86
Matrimid5292B: o,o'-dialilbisfenol-A (componente B de la resina de tipo bismaleimida) (disponible en Huntsman Advanced Materials)					

5 A partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 23 y Ejemplos Comparativos 1 a 15, puede entenderse que las composiciones de resina líquida compuestas por partículas de polímero que tienen una capa intermedia tenían menores viscosidades que aquellas de las composiciones de resina compuestas de partículas de polímero que no tienen una capa intermedia.

#### **Aplicabilidad industrial**

10 Las partículas de polímero que se van a usar en la invención pueden suprimir la viscosidad de una composición de resina líquida que contiene las partículas de polímero. Por lo tanto, la composición de resina líquida de la invención puede usarse adecuadamente para obtener un producto curado adecuado para diversas aplicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina líquida que comprende:

5 un componente de resina (A) seleccionado entre el grupo que consiste en resinas curables líquidas, soluciones de resina de resinas curables sólidas disueltas en un disolvente, y compuestos orgánicos líquidos capaces de formar una cadena polimérica con una resina curable; y  
partículas de polímero (B) cada una de las cuales tiene una capa de núcleo elástico, una capa intermedia formada con un monómero que tiene dos o más dobles enlaces y que reviste la capa de núcleo, y una capa de carcasa que reviste la capa intermedia;  
10 en la que las partículas de polímero (B) están dispersadas a una proporción de su diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) a su diámetro de partícula numérico medio (Mn) de 3 o menor.

2. La composición de resina líquida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa intermedia está contenida en una cantidad no menor del 0,2 % en masa y no mayor del 7 % en masa en un 100 % en masa de las partículas de polímero (B).

15 3. La composición de resina líquida de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el monómero que tiene dos o más dobles enlaces es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros polifuncionales tipo (met)acrilato, derivados de ácido isocianúrico, monómeros polifuncionales de tipo vinilo aromático y ésteres del ácido policarboxílico aromático.

20 4. La composición de resina líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la capa de carcasa contiene al menos una clase de un componente que tiene un resto orgánico seleccionado entre un grupo hidroxilo, un doble enlace carbono-carbono y un grupo epoxi.

5. La composición de resina líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la resina curable líquida es una clase de una resina seleccionada entre resinas epoxi, resinas de oxetano y resinas de acrilato.

6. La composición de resina líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto orgánico líquido es un compuesto de di(met)alilo aromático.

25 7. La composición de resina líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que se prepara mediante un procedimiento que comprende:

30 una primera etapa de mezcla de un látex acuoso que contiene las partículas de polímero (B) con un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua no menor del 5 % en masa y no mayor del 40 % en masa a 20 °C, y después de mezcla adicional de la mezcla obtenida con una cantidad en exceso de agua para agregar las partículas de polímero (B);  
una segunda etapa de separación y recuperación de las partículas de polímero (B) agregadas a partir de una fase líquida, y después de mezcla de nuevo de las partículas de polímero (B) aglomeradas con un disolvente orgánico para obtener una solución de disolvente orgánico de las partículas de polímero (B); y  
35 una tercera etapa de mezcla de la solución de disolvente orgánico con el componente de resina (A) y después de retirada del disolvente orgánico por destilación.

40 8. La composición de resina líquida de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el procedimiento comprende adicionalmente, entre la primera etapa y la segunda etapa, al menos un proceso de separación y recuperación de las partículas de polímero (B) agregadas a partir de una fase líquida, de mezcla de nuevo de las partículas de polímero (B) agregadas con un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua no menor del 5 % en masa y no mayor del 40 % en masa a 20 °C, y después de mezcla adicional con una cantidad en exceso de agua para agregar las partículas de polímero (B).

9. Una composición de resina líquida que comprende una mezcla de dos o más clases de las composiciones de resina líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

45 10. Un producto curado obtenido curando la composición de resina líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.