

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 618**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/16** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08L 83/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2004 E 04772889 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 1666519**

54 Título: **Procedimiento para producir partículas de polímero elástico y procedimiento para producir una composición de resina que las contiene**

30 Prioridad:

**18.09.2003 JP 2003326711**

**08.03.2004 JP 2004063696**

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

**11.04.2014**

73 Titular/es:

**KANEKA CORPORATION (100.0%)**

**2-3-18, Nakanoshima**

**Kita-ku, Osaka , JP**

72 Inventor/es:

**FURUKAWA, RYUJI;**

**UENO, MASAKUNI;**

**YAMAGUCHI, KATSUMI;**

**YOSHIMI, CHIHO y**

**IKEDA, YOSHIHIRO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 454 618 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir partículas de polímero elástico y procedimiento para producir una composición de resina que las contiene

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir partículas de polímero elástico refinadas a partir de un látex acuoso de las partículas de polímero elástico, así como partículas de polímero obtenibles por el procedimiento. Las partículas de polímero elástico refinadas se pueden usar en un procedimiento para producir una redispersión en la que las partículas de polímero elástico refinadas son redispersadas en un disolvente orgánico.

10 Además, las partículas de polímero elástico refinadas se pueden usar en un procedimiento para producir una composición de resina en la que partículas de polímero elástico tal como material elastomérico están redispersadas en una resina termoendurecible tal como una resina epoxi, y el procedimiento puede proporcionar una composición de resina con impurezas que están reducidas notablemente en comparación con el caso usual.

15 Además, según una realización preferida de la invención, dado que la producción se puede llevar a cabo en una alta eficacia haciendo etapas continuas, puede proporcionar un procedimiento de producción con un coste de equipo reducido.

**Antecedentes de la técnica**

Hasta ahora, en un caso de producir un polímero elástico a partir de un látex acuoso de partículas de polímero elástico, se ha practicado un método de obtener primero un coagulado por diversos métodos y retirar después agua o disolvente del coagulado, seguido de secado.

20 Como método para obtener el coagulado, se ha propuesto, por ejemplo, (1) un método de añadir un electrolito inorgánico o ácido como coagulante, (2) un método de añadir un coagulante polimérico no iónico, (3) un método de llevar un disolvente orgánico al contacto directo con un látex, (4) un método de calentar o congelar un látex, (5) un método de proporcionar fuerza de cizallamiento mecánico, o un método de combinarlos apropiadamente.

25 En este caso, como medida para retirar un emulsionante y un electrolito derivado del polímero y, además, impurezas tales como un electrolito inorgánico usado como coagulante del coagulado obtenido, se ha adoptado generalmente un método de llevar el coagulado al contacto con agua. Sin embargo, para retirar tales impurezas, no sólo es necesaria una gran cantidad de agua, sino que también las impurezas no pueden ser retiradas suficientemente en el momento presente. Además, también se ha usado un método de limpieza mediante un disolvente orgánico, pero esto complica las etapas, para hacer al procedimiento desventajoso desde el punto de vista industrial.

30 Por otro lado, los productos curados de compuestos orgánicos polimerizables que tienen grupos funcionales reactivos, por ejemplo, productos curados de resinas epoxi, son excelentes en diversos aspectos, tales como estabilidad dimensional, resistencia mecánica, propiedad de aislamiento eléctrico, resistencia al calor, impermeabilidad al agua y resistencia química. Sin embargo, los productos curados de resinas epoxi tienen baja tenacidad de fractura, para mostrar a veces una fragilidad excesiva, y tal naturaleza a menudo da como resultado problemas en un amplio intervalo de usos de aplicación.

35 Como uno de los métodos para solucionar los problemas, se ha intentado mezclar un ingrediente elástico en una resina epoxi. Entre todos, se considera que un método de mezclar un polímero elástico preparado previamente en una forma en partículas, usando, por ejemplo, un método de polimerización en un medio acuoso, representado típicamente por polimerización en emulsión, polimerización por redispersión o polimerización en suspensión, proporciona diversas ventajas en comparación, por ejemplo, con un método de disolver y mezclar ingrediente de caucho indefinido no reticulado con una resina epoxi y causar después la separación de fases en el proceso de curado, formando de este modo una fase de dispersión del ingrediente de caucho en una fase continua del producto curado de resina epoxi, de tal modo que el estado de dispersión es menos cambiado dependiendo de las condiciones de mezcla y curado, en principio, y el ingrediente de caucho no invade la fase continua del producto curado de resina epoxi reticulando previamente el ingrediente de caucho, causando así menos disminución de la resistencia al calor y la rigidez, y se han propuesto diversos procedimientos de producción.

40 Por ejemplo, están descritos (6) un método de calentar partículas de copolímero aleatorio elástico parcialmente reticulado preparadas por polimerización en emulsión usando un emulsionante no iónico o similar a una temperatura más alta que un punto de turbidez del emulsionante, coagulándolas de este modo, después lavar opcionalmente el coagulado con agua y mezclar el mismo con una resina epoxi (por ejemplo, véanse los documentos JP Nos. 1708498, 2751071, y JP-A N° 5-295237), (7) un método de mezclar un látex de polímero elástico y una resina epoxi y retirar por evaporación después un contenido de agua para obtener una mezcla (por ejemplo, véase el documento JP-A No. 6-107910), y (8) un método de mezclar un látex de polímero elástico con una resina epoxi en presencia de un disolvente orgánico para obtener una mezcla (por ejemplo, véase la memoria descriptiva de la patente de EE.UU. No. 4.778.851).

- 5 Dado que el método (6) descrito anteriormente es un método para obtener un coagulado mediante el uso de un coagulante, principalmente, un electrolito inorgánico, las impurezas tales como un emulsionante que se deposita en el polímero o es confinado en el polímero coagulado tras la coagulación no pueden ser retiradas suficientemente, aunque se use una mayor cantidad de agua, en el momento presente. Además, dado que las partículas de polímero elástico están adheridas intensamente unas a otras por coagulación, incluyendo también coagulación por calentamiento, se requiere pulverización o una operación de redispersión con una fuerza de cizallamiento mecánico considerablemente grande tras la mezcla con la resina epoxi, y es a menudo difícil redispersar uniformemente las partículas de polímero elástico en la resina epoxi, a la vez que se usa una cantidad más grande de energía.
- 10 En el método (7) anterior, las impurezas tales como emulsionante y electrolito derivadas del polímero quedan como están, y, además, dado que la resina epoxi es sólo ligeramente soluble en agua, incluso cuando se aplica una fuerza de cizallamiento mecánico considerablemente grande, deja todavía una porción no mezclada aún, y se forman a veces coagulosos grumosos en la porción no mezclada.
- 15 Dado que el método (8) descrito anteriormente no incluye operación de coagulación, se puede obtener fácilmente una composición de resina epoxi estando el polímero elástico redispersado uniformemente, pero se tiene que separar o evaporar una gran cantidad del contenido de agua presente junto con el disolvente orgánico en el sistema (mezcla) (el contenido de agua más que la cantidad que el disolvente orgánico puede disolver) tiene que ser separada o retirada por evaporación. Sin embargo, la separación de la capa del disolvente orgánico y la capa acuosa requiere mucho tiempo, tal como un día y una noche, o la capa de disolvente orgánico y la capa acuosa son difíciles de separar sustancialmente dado que forman una suspensión emulsionada estable. Además, en el caso de retirar el contenido de agua por evaporación, es necesaria una gran cantidad de energía, y, además, las impurezas solubles en agua, tales como un emulsionante o materiales de sub-partida usados normalmente en la producción de látices poliméricos elásticos, permanecen en la composición para degradar la calidad también. Por consiguiente, la retirada del contenido de agua es problemática en cualquiera de los métodos de separación o retirada por evaporación, lo que no se puede decir que sea preferido desde el punto de vista industrial.
- 20
- 25 La solicitud de patente internacional WO 03/022891 A se refiere a un procedimiento para preparar polvo de resina de látex polimérico, y particularmente a un procedimiento para preparar polvo de resina de látex polimérico que comprende las etapas de coagular látex polimérico y envejecerlo, en donde el procedimiento comprende la etapa de introducir un emulsionante en una emulsión de látex polimérico antes de la coagulación. El polvo de resina de látex polimérico preparado por el procedimiento tiene 85% en peso o más de partículas con un diámetro de 70  $\mu\text{m}$  a 400  $\mu\text{m}$ , cada una, 10% en peso o menos de polvo fino con menos que 70  $\mu\text{m}$ , y polvo grueso con 400  $\mu\text{m}$  o más.
- 30
- 35 El documento JP-A-04-093304 se refiere a un método para obtener un polímero pulverulento de bajo contenido de polvo fino y buena fluidez mezclando un medio orgánico especificado y un coagulante con un látex polimérico obtenido por polimerización en emulsión. Particularmente, un látex polimérico obtenido por polimerización en emulsión, y 45-750% en volumen, en base a la cantidad del polímero, de un líquido orgánico ligeramente soluble en agua, que no puede disolver el polímero pero puede humedecerlo, y un coagulante se mezclan de una manera definida en un amasador de doble husillo. Después de que se añade un tensioactivo y agua en una cantidad tal que el total del polímero y el líquido orgánico es 40-70% en volumen en base a la mezcla entera y la tensión interfacial entre el líquido orgánico y la fase acuosa se ajusta a 2-30  $\text{din}\cdot\text{cm}^{-1}$ , se lleva a cabo una mezcla adicional y se produce finalmente un polímero pulverulento de un diámetro de partícula medio de 80-500  $\mu\text{m}$ .
- 40
- 45 El documento JP-A-03-026716 se refiere a un método para obtener una composición, excelente en fuerza de unión, etc., y adecuada como medio sellante de semiconductores coagulando un látex copolimérico aleatorio similar al caucho parcialmente reticulado, regulando el contenido de volátiles residuales a un valor específico, añadiendo y dispersando después el látex regulado en un compuesto que contiene el grupo epoxi y retirando las sustancias volátiles residuales. En particular, se añade un coagulante para coagular un látex de un copolímero aleatorio similar al caucho parcialmente reticulado, y el contenido de volátiles residuales se regula a 5-60% en peso por deshidratación centrífuga, etc. El copolímero coagulado resultante se añade y dispersa después en un compuesto que contiene grupo epoxi y las sustancias volátiles residuales se retiran por secado a vacío, etc., para producir la composición objetiva que contiene partículas similares al caucho dispersadas homogéneamente en la forma de partículas en el compuesto epoxi.
- 50
- 55 Un objeto de la presente invención es proporcionar, como un procedimiento para producir partículas de polímero elástico refinadas a partir de un látex acuoso de partículas de polímero elástico, un procedimiento de producción eficaz para obtener un floculado suelto a partir de las partículas de polímero elástico obtenidas en el estado de un látex acuoso sin usar un coagulante en presencia de un disolvente orgánico, y descargar las impurezas a la fase acuosa y, preferiblemente, proporcionar un procedimiento de producción más eficaz capaz de reducir los costes de equipo mediante un procesamiento continuo. Además, se pretende proporcionar partículas de polímero elástico refinadas que se pueden usar en un procedimiento para producir una composición de resina convenientemente y eficazmente que puede mezclar y dispersar uniformemente partículas de polímero elástico en un compuesto orgánico polimerizable que tiene un grupo funcional reactivo, disminuyendo notablemente de este modo impurezas tales como un emulsionante o un electrolito derivado de las partículas poliméricas, redispersando un floculado suelto de nuevo en el disolvente orgánico y mezclando el mismo con el compuesto orgánico polimerizable que tiene el grupo funcional reactivo.
- 60

**Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a partículas de polímero elástico refinadas y a un procedimiento para su producción como se define en las reivindicaciones adjuntas 1 a 10.

5 En el procedimiento de la invención, un látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A) es, primero, mezclado con el disolvente orgánico (B) que exhibe la solubilidad parcial en agua.

10 Las partículas de polímero elástico (A) no están particularmente limitadas, pero son preferiblemente polímeros que tienen una estructura de dos o más multicapas, de manera particularmente preferible polímeros de tipo núcleo-corteza, desde el punto de vista de que diseñar propiedades del caucho es fácil y además, las composiciones de resina se fabrican fácilmente. El polímero de tipo núcleo-corteza es un polímero que comprende un núcleo de partícula de caucho (A-1) formado por un polímero que comprende un polímero elastomérico o elástico como ingrediente principal, y una capa corteza (A-2) formada por un polímero de injerto polimerizado con el mismo, y tiene el rasgo de que la capa corteza (A-2) cubre parcialmente o enteramente la superficie del núcleo de partícula de caucho (A-1) polimerizando por injerto un monómero que constituye el ingrediente de injerto para el núcleo.

15 Se prefiere que el polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (A-1) esté reticulado, y que el polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (A-1) pueda hincharse en un disolvente apropiado pero no se disuelva sustancialmente en el disolvente. Además, cuando se pretenda que sea dispersado en la resina epoxi, el núcleo de partícula de caucho (A-1) es preferiblemente insoluble en la resina epoxi y, además, el contenido de gel del núcleo de partícula de caucho (A-1) es 60% en peso o más, más preferiblemente, 80% en peso o más, y, de manera particularmente preferible, 90% en peso o más y, lo más preferiblemente, 95% en peso o más en el núcleo de partícula de caucho (A-1).

20 Por otro lado, dado que se puede producir fácilmente por métodos de polimerización conocidos tales como polimerización en emulsión, y tiene una propiedad favorable como caucho, el polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (A-1) tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 0°C o inferior, y, preferiblemente, -10°C o inferior. Con el punto de vista de que está disponible a un coste reducido y que la propiedad del polímero obtenido, como caucho, es excelente, el polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (A-1) está constituido preferiblemente de un material elastomérico que comprende de 50 a 100% en peso de al menos un miembro seleccionado de monómeros de dieno (monómeros de dieno conjugado) y monómeros de ésteres de ácido (met)acrílico, y 0 a 50% en peso de otros monómeros de vinilo copolimerizables, o elastómeros de tipo polisiloxano o una combinación de ellos para el uso. En esta invención, (met)acrilo significa acrililo y/o metacrilo.

25 El monómero de dieno (monómero de dieno conjugado) que constituye el material elastomérico no está limitado particularmente, y puede incluir, por ejemplo, butadieno, isopreno y cloropreno. Entre ellos, el butadieno es particularmente preferido, porque la propiedad del polímero obtenido es excelente como caucho. Además, el monómero de éster de ácido (met)acrílico no está limitado particularmente, e incluye, por ejemplo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de laurilo. Con el punto de vista de que la propiedad del polímero obtenido sea excelente como caucho, el acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo son particularmente preferidos. Se pueden usar solos o como una combinación de dos o más de ellos.

30 Además, los materiales elastoméricos mencionados anteriormente de un monómero de dieno o monómero de éster de (met)acrilato también pueden ser un copolímero de un monómero de vinilo copolimerizable con los mismos. El monómero de vinilo copolimerizable con el monómero de dieno o monómeros de ésteres (met)acrílicos puede incluir, por ejemplo, monómeros de vinilo aromáticos y monómeros de vinil-cianato. Como monómeros de vinilo aromáticos, por ejemplo, se pueden usar estireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilnaftaleno, mientras que como monómeros de vinil-cianato, por ejemplo, se puede usar (met)acrilonitrilo o acrilonitrilo sustituido. Se pueden usar solos o como una combinación de dos o más de ellos.

35 La cantidad del monómero de dieno o monómero de éster (met)acrílico a usar es, preferiblemente, 50% en peso o más y, más preferiblemente, 60% en peso o más en base al peso entero del material elastomérico. En el caso en que la cantidad del monómero de dieno o monómero de éster (met)acrílico a usar para el elastómero de caucho entero sea menos que 50% en peso, la capacidad de proporcionar la tenacidad al producto curado del compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo funcional reactivo, por ejemplo, un grupo epoxi, a veces se deteriora. Por otro lado, la cantidad del monómero copolimerizable con el mismo a usar es, preferiblemente, 50% en peso o menos, y, más preferiblemente, 40% en peso o menos en base al peso entero del material elastomérico.

40 Además, como ingrediente que constituye el material elastomérico, también puede estar contenido un monómero polifuncional para controlar el grado de reticulación. El monómero polifuncional puede incluir, por ejemplo, divinilbenceno, di(met)acrilato de butanodiol, (iso)cianurato de trialilo, (met)acrilato de alilo, itaconato de dialilo, y ftalato de dialilo. La cantidad de uso del mismo es 10% en peso o menos, preferiblemente, 5% en peso o menos, y, más preferiblemente, 3% en peso o menos en base al peso entero del material elastomérico. En el caso en que la cantidad de uso exceda de 10% en peso, la capacidad de proporcionar la tenacidad al producto curado del compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo funcional reactivo tiende a deteriorarse.

45 Además, para controlar el peso molecular o el grado de reticulación del polímero que constituye el material

elastomérico, se puede usar opcionalmente un agente de transferencia de cadenas. El agente de transferencia de cadenas puede incluir, por ejemplo, un alquilmercaptano que contiene de 5 a 20 átomos de carbono. La cantidad de uso es 5% en peso o menos y, preferiblemente, 3% en peso o menos en base al peso entero del material elastomérico. En el caso en que la cantidad de uso exceda de 5% en peso, dado que la cantidad del ingrediente no reticulado en el núcleo de partícula de caucho (A-1) aumenta, cuando se prepara una composición de resina epoxi, por ejemplo, tiende a dar un efecto indeseado sobre la resistencia al calor, rigidez, etc. de la composición.

Además, como núcleo de partícula de caucho (A-1), también se puede usar un elastómero de tipo polisiloxano en lugar del material elastomérico descrito anteriormente o en combinación con el mismo. En el caso de usar el elastómero de tipo polisiloxano como núcleo de partícula de caucho (A-1), se puede usar un elastómero de tipo polisiloxano constituido con unidad sililoxi sustituido con dialquilo o diarilo, por ejemplo, dimetil-sililoxi, metilfenil-sililoxi, difenil-sililoxi, etc. Además, en el caso de usar tal elastómero de tipo polisiloxano, es más preferido introducir previamente una estructura reticuladora usando parcialmente un compuesto de alcoxisilano polifuncional conjuntamente o por polimerización radial de un compuesto de silano que tiene un grupo reactivo vinílico durante la polimerización.

La capa corteza (A-2) puede proporcionar la afinidad hacia las partículas de polímero elástico (A) para la dispersión de manera estable en la forma de partículas primarias en el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo reactivo funcional.

El polímero que constituye la capa corteza (A-2) es polimerizado por injerto con el polímero que constituye el núcleo de partícula de caucho (A-1), formando preferiblemente una unión química con el polímero que constituye el núcleo (A-1) sustancialmente. Para facilitar la producción de una composición de resina, se prefiere que el 70% en peso o más, más preferiblemente, el 80% en peso o más y, más preferiblemente, el 90% en peso o más del polímero que constituye la capa corteza (A-2) esté unido con el núcleo (A-1).

La capa corteza (A-2) tiene preferiblemente hinchabilidad, compatibilidad o afinidad hacia el disolvente orgánico (B), a describir más tarde, y el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo con reactividad, desde el punto de vista de que las partículas de polímero elástico se mezclen y dispersen uniformemente de manera fácil en el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo reactivo funcional.

Además, de acuerdo con el requisito durante el uso, la capa corteza (A-2) tiene preferiblemente una reactividad con el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo funcional reactivo o el agente de curado mezclado tras el uso, y tiene la capacidad de reaccionar y formar una unión química con el mismo bajo las condiciones de reacción y curado en las que el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo funcional reactivo reacciona con el agente de curado.

El polímero que constituye la capa corteza (A-2) es preferiblemente un polímero o copolímero obtenido polimerizando o copolimerizando uno o más ingredientes seleccionados de ésteres (met)acrílicos, compuestos de vinilo aromáticos, compuestos de vinil-cianato, derivados de ácidos insaturados, derivados de (met)acrilamida y derivados de maleimida. Particularmente, en el caso en que se requiera reactividad química para la capa corteza (A-2) durante el curado de la resina epoxi, se prefiere usar un copolímero obtenido copolimerizando uno o más monómeros que contienen uno o más grupos funcionales reactivos seleccionados, por ejemplo, de grupo epoxi, grupo carboxilo, grupo hidroxilo, doble enlace carbono-carbono, grupo amino o grupo amida que tiene una reactividad, por ejemplo, con el compuesto orgánico polimerizable (H) a describir más tarde, o un agente de curado del mismo, o un catalizador de curado del mismo, etc., además de éster (met)acrílico de alquilo, compuesto de vinilo aromático o compuesto de vinil-cianato. Además, el grupo funcional es, más preferiblemente, al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupo epoxi, grupo carboxilo, grupo hidroxilo, o doble enlace carbono-carbono.

Como ejemplos de los ésteres (met)acrílicos, se pueden mencionar éster de (met)acrilato de alquilo tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo o (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo. Como ejemplos de los compuestos de vinilo aromáticos, se pueden mencionar estireno,  $\alpha$ -metilestireno, estireno sustituido con alquilo y, además, estirenos sustituidos con halógeno tales como bromoestireno o cloroestireno. Además, como ejemplos de los compuestos de vinil-cianato, se pueden mencionar (met)acrilonitrilo o acrilonitrilo sustituido. Además, como ejemplos de los monómeros que contienen el grupo funcional que tiene reactividad, se pueden mencionar (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-aminoetilo o (met)acrilato de glicidilo como ésteres de (met)acrilato que tienen la cadena lateral reactiva. Como ejemplos del éter vinílico que contiene el grupo reactivo, se pueden mencionar éter glicidilvinílico o éter alilvinílico. Como ejemplos de los derivados de ácido carboxílico insaturado, se pueden mencionar ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido crotónico y anhídrido de ácido maleico, etc. Como ejemplos de derivados de (met)acrilamida, se pueden mencionar (met)acrilamida (incluyendo producto N-sustituido). Como ejemplos del derivado de maleimida, se puede mencionar la imida del ácido maleico (incluyendo producto de N-sustitución).

Una relación preferida de núcleo de partícula de caucho (A-1)/capa corteza (A-2) (relación de pesos) de las partículas de polímero elástico (A) está dentro de un intervalo de 40/60 a 95/5, más preferiblemente, 50/50 a 95/5 y, más preferiblemente, 60/40 a 85/15. En el caso en que la relación (A-1)/(A-2) esté fuera de 40/60 y la proporción del

núcleo de partícula de caucho (A-1) esté disminuida, el efecto de mejorar la tenacidad para el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene la reactividad tiende a ser disminuido. Por otro lado, en el caso en que la relación esté fuera de 95/5 y la proporción de la capa corteza (A-2) esté disminuida, tiende a ocurrir coagulación para dar como resultado un problema para la operabilidad durante el manejo en este procedimiento de producción, y las propiedades esperadas pueden no obtenerse.

Las partículas de polímero elástico (A) se pueden producir mediante un método bien conocido, por ejemplo, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, o polimerización en microsuspensión. Entre ellos, un procedimiento de producción mediante la polimerización por emulsión es adecuado desde el punto de vista de que el diseño para la composición de las partículas de polímero elástico (A) es fácil, la producción industrial es fácil y el látex de las partículas de polímero elástico adecuado para este procedimiento se puede obtener fácilmente. Como agente emulsionante o dispersante en un medio acuoso, se prefiere usar aquellos que no pierden la estabilidad emulsionante o de dispersión incluso en el caso en que el pH del látex acuoso se haga neutro. Específicamente, incluyen, por ejemplo, un emulsionante o dispersante no iónico tal como sales de metales alcalinos o sales de amonio de diversos ácidos, por ejemplo, ácidos alquil- o arilsulfónicos, representados típicamente por ácido dioctilsulfosuccínico o ácido dodecylbencenosulfónico, ácido alquil- o arilétersulfónico, ácido fosfórico sustituido con alquilo o arilo, ácido fosfórico sustituido con alquil- o ariléter, o ácido N-alquil- o arilsarcosínico, representado típicamente por ácido dodecilsarcosínico, ácido alquil- o arilcarboxílico, representado típicamente por ácido oleico o ácido esteárico, ácidos alquil- o arilétercarboxílicos, y polietilenglicol sustituido con alquilo o arilo, y dispersante tal como poli(alcohol vinílico), celulosa sustituida con alquilo, poli(vinilpirrolidona) o derivado de poli(ácido acrílico). Se pueden usar solos, o se pueden combinar apropiadamente dos o más de ellos para el uso.

A la vista del propósito de la invención, el agente emulsionante o dispersante descrito anteriormente se usa preferiblemente en una cantidad lo más pequeña para mantener la estabilidad de emulsión o dispersión requerida durante el procedimiento de preparación del látex de las partículas de polímero elástico (A), o es más preferido que sea extraído y retirado a la fase acuosa (E) hasta una cantidad residual tal que no dé efectos indeseados sobre las propiedades de la composición de resina producida en base a este método de producción.

El tamaño de partícula de las partículas de polímero elástico (A) utilizables en el procedimiento de producción acorde con la invención no está limitado particularmente, y se puede usar sin problema cualquiera de aquellos capaces de obtener (A) de manera estable en el estado del látex, y, desde el punto de vista de la productividad industrial, no obstante, los que tienen un tamaño de partícula medio volumétrico de 0,03 a 2  $\mu\text{m}$  son más preferidos a la vista de su fácil producción. El tamaño de partícula medio volumétrico se puede medir, por ejemplo, usando MICROTRACK UPA o MICROTRACK FRA (cada uno fabricado por Nikkiso Co.).

Como disolvente orgánico (B) que exhibe la solubilidad parcial en agua usado en la invención, se puede usar cualquier disolvente sin restricción, siempre y cuando sea al menos uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos capaz de lograr la mezcla de las partículas de polímero elástico (A) y el disolvente orgánico (B) sin coagulación sustancial ni precipitación tras la mezcla, y es preferiblemente un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua a 20°C de 5% en peso o más y 40% en peso o menos y, más preferiblemente, 5% en peso o más y 30% en peso o menos. En el caso en que la solubilidad del disolvente orgánico (B) en agua a 20°C exceda de 40% en peso, el látex acuoso de las partículas de polímero (A) causa a veces una coagulación parcial para dar como resultado una dificultad en la operación de mezcla uniforme. En el caso en que la solubilidad en agua sea menos que 5% en peso, la operación de mezcla de las partículas de polímero (A) con el látex acuoso llega a ser insuficiente, tendiendo a hacer difícil la mezcla uniforme.

Ejemplos específicos del disolvente orgánico (B) incluyen uno o más disolventes orgánicos seleccionados de ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona y metilisobutilcetona, alcoholes tales como metanol, (iso)propanol y butanol, éteres tales como tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxano y éter dietílico, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y cloroformo, o una mezcla de los mismos que pueda satisfacer la solubilidad en agua a 20°C dentro del intervalo descrito anteriormente. Entre ellos, desde el punto de vista de la afinidad con el compuesto orgánico polimerizable que tiene la reactividad y fácil disponibilidad, los que contienen 50% o más de metiletilcetona son más preferidos, y los que contienen 75% en peso o más son particularmente preferidos.

Aunque la cantidad del disolvente orgánico (B) a usar puede variar dependiendo de la clase de partículas de polímero elástico (A), o la concentración de sólidos de las partículas de polímero elástico (A) en el látex acuoso, el disolvente orgánico (B) se usa en una cantidad de preferiblemente 50 a 400 partes en peso y, más preferiblemente, de 70 a 300 partes en peso en base a 100 partes en peso del látex de las partículas de polímero elástico (A). En el caso en que la cantidad del disolvente orgánico (B) sea menos que 50 partes en peso, las partículas de polímero elástico (A) a veces no pueden ser dispersadas de manera estable y la viscosidad aumenta, tendiendo a hacer difícil el manejo. Por otro lado, en el caso en que exceda de 400 partes en peso, la cantidad del disolvente orgánico (B) aumenta, lo que no es económico a la vista de la retirada del sustrato.

En la operación de mezcla para el látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A) y el disolvente orgánico (B) que exhibe la solubilidad parcial en agua, no es necesario ningún dispositivo o método especiales, y se puede usar

cualquier dispositivo o método, siempre y cuando se pueda obtener un buen estado de mezcla. Aunque un dispositivo usual incluye un recipiente de mezcla con un agitador, también es posible un procesamiento continuo mediante un mezclador estático o mezclador de línea (sistema de incorporación de un dispositivo de mezcla a una parte de una red de tuberías).

- 5 En la invención, la mezcla (C) obtenida como se describió anteriormente se lleva al contacto con agua (D). Mediante la operación, una parte del disolvente orgánico (B) contenido en la mezcla (C) se disuelve en el agua (D) y puede formar una fase acuosa (E). Al mismo tiempo, el contenido de agua derivado del látex acuoso contenido en la mezcla (C) también puede ser drenado hacia la fase acuosa (E). Por consiguiente, la mezcla (C) está en la forma en que las partículas de polímero elástico (A) están concentradas en el disolvente orgánico (B) que contiene agua y, como resultado, se forma un floculado (F).

10 La operación de formar el floculado (F) se lleva a cabo preferiblemente, desde el punto de vista de impedir la aparición de producto no floculado parcial, bajo condiciones de mezcla o de flujo capaces de proporcionar una fluidez idéntica a la de la mezcla. Por ejemplo, se puede llevar a cabo mediante operación discontinua u operación continua en un recipiente de agitación con un agitador. Para el método de adición del agua (D), por ejemplo, se puede aplicar un método de adición continua o un método de adición colectiva.

15 En la invención, para llevar a cabo la operación de formar el floculado (F) eficazmente, se prefiere suministrar de manera continua la mezcla (C) y el agua (D) a un dispositivo provisto de una función mezcladora, mezclarlos y ponerlos en contacto, obteniendo continuamente de este modo el floculado (F) y la fase acuosa (E). El agitador o la forma del dispositivo para la mezcla no están limitados particularmente, pero dado que el floculado (F) tiene generalmente una propiedad de flotación en relación a la fase acuosa (E), es preferible adoptar un método de suministrar la mezcla (C) y el agua (D) por el fondo del dispositivo y extraer el floculado (F) y la fase acuosa (E) desde la parte superior del dispositivo. En la presente memoria, la parte inferior del dispositivo significa que está situada en una posición de 1/3 o menos de la altura desde la cara del fondo del dispositivo hasta la superficie del líquido con referencia al fondo, mientras que la parte superior del dispositivo significa que está situada en una posición de 1/3 desde la superficie del líquido o más alta hasta la superficie del líquido, con referencia a la altura desde la cara del fondo del dispositivo hasta la superficie del líquido. Adaptando la operación de formar el floculado (F) de manera continua como se describió anteriormente, es posible reducir los costes de equipo mediante la reducción a escala del dispositivo y mejorar la productividad.

20 Aunque la cantidad del agua (D) añadida a o llevada al contacto con la mezcla (C) puede variar dependiendo de la clase de las partículas de polímero elástico (A), la concentración de sólidos de las partículas de polímero elástico (A) en el látex acuoso, y la clase y la cantidad del disolvente orgánico (B), la cantidad de agua (D) es preferiblemente 40 partes en peso o más y 350 partes en peso o menos, y, más preferiblemente, 60 partes en peso o más y 250 partes en peso o menos, en base a 100 partes en peso del disolvente orgánico (B) usado tras la mezcla con el látex acuoso. En el caso en que la cantidad del agua (D) sea menos que 40 partes en peso, el floculado (F) de las partículas de polímero elástico (A) tiende a formarse menos, y, por otro lado, en el caso en que exceda de 350 partes en peso, dado que la concentración del disolvente orgánico (B) en el floculado (F) formado es disminuida, la dispersabilidad tiende a ser disminuida, de tal modo que requiere un tiempo más largo para la redispersión del floculado (F) en la etapa posterior.

La operación de floculación y el floculado (F) formado en la invención tienen los siguientes rasgos.

40 (a) De manera general, en la operación de coagulación mediante la adición de un coagulante tal como un electrolito o un ácido, o por una operación de calentamiento, la mayor parte del emulsionante o el electrolito derivado del látex de las partículas de polímero elástico (A) son a menudo adsorbidos a la superficie del coagulado, o incluidos en el interior del coagulado, y no pueden ser retirados fácilmente incluso cuando se lavan con agua después de la coagulación. Por el contrario, en la invención, dado que el emulsionante y el electrolito derivado de las partículas de polímero elástico (A) son liberados del floculado (F) y transferidos después a la fase acuosa (E) mediante la operación desde la mezcla del látex de las partículas de polímero elástico (A) con el disolvente orgánico (B) hasta la floculación de las partículas de polímero elástico (A), pueden ser retirados fácilmente.

50 (b) De manera general, el coagulado formado por la adición de un electrolito o un coagulante tal como un ácido o por una operación de calentamiento es un coagulado firme, que es difícil de redispersar desde el estado del coagulado hasta el estado de partículas primarias de las partículas de polímero elástico (A) incluso por cizallamiento mecánico. Por otro lado, para el floculado (F) obtenido por la invención, la mayor parte del mismo puede ser redispersado como partículas primarias del polímero elástico (A), por ejemplo, por mezcla posterior con un disolvente orgánico que exhibe afinidad por las partículas de polímero elástico (A), bajo agitación. Esto es, el floculado (F) obtenido en la invención tiene una reversibilidad en el disolvente orgánico con respecto a la floculación y redispersión de las partículas. Esto se denomina floculado suelto en la invención.

55 La razón respecto al punto (b) anterior no ha sido dilucidada suficientemente aún, pero se considera que las partículas de polímero elástico (A) se transforman reversiblemente desde el estado en que están dispersas como partículas en el disolvente orgánico (B), mediante el aumento de la concentración de partículas de polímero causado por la elución del disolvente orgánico (B) en la fase acuosa (E) al añadir el agua (D), hasta un estado

moderadamente floculado que contiene el disolvente orgánico, y como resultado, se forma el floculado (F). Por consiguiente, se considera que la redispersión de las partículas de polímero elástico (A) se puede reproducir fácilmente mediante la reedición del disolvente orgánico en el procedimiento de producción de la invención.

5 Por consiguiente, separando el floculado formado (F) y la fase acuosa (E) que contiene el disolvente orgánico, es posible retirar el contenido de agua contenida en el disolvente orgánico (B) incorporado en el floculado (F) y obtener partículas de polímero elástico refinadas, de las que la mayor parte del emulsionante y el electrolito derivado de las partículas de polímero elástico (A) es separada y retirada junto con la fase acuosa (E).

10 La capacidad de separación entre el floculado (F) y la fase acuosa (E) es favorable, y se puede llevar a cabo la separación usando un filtro usual tal como papel de filtro, tela de filtro o criba metálica que tenga aberturas relativamente gruesas. En el caso de retirar opcionalmente las impurezas tales como el emulsionante o el electrolito que quedan en el contenido de agua incorporado en el floculado (F), se prefiere repetir la operación de añadir agua que contiene el disolvente orgánico (B) y separar el floculado (F) y la fase acuosa (E).

15 En el caso en que se pretenda obtener partículas de polímero elástico refinadas como un polvo seco, este se puede obtener sometiendo el floculado (F) a retirada de agua y/o retirada de disolvente, seguido de secado. En este caso, se prefiere lavar finalmente el floculado (F) con agua que no contenga el disolvente orgánico (B). Esto es porque las partículas tienden a aglomerarse unas a otras si el disolvente orgánico (B) está contenido en una gran cantidad. Como se describió anteriormente, se puede obtener el polvo seco de las partículas de polímero elástico refinadas con un contenido de impurezas extremadamente menor.

20 Por otro lado, en el caso de producir una dispersión (G) o una composición de resina en la que las partículas de polímero elástico refinadas están dispersas en un disolvente orgánico que muestra afinidad con las partículas de polímero elástico refinadas o un compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo reactivo funcional, la cantidad del disolvente orgánico (B) contenido en el floculado (F) obtenido como se describió anteriormente por medio de la floculación y la operación de separación descrita anteriormente es preferiblemente 30% en peso o más, y, más preferiblemente, 35% en peso o más en base al peso entero del floculado (F). Mediante la incorporación del disolvente orgánico (B), la dispersión en el disolvente orgánico que exhibe la afinidad con las partículas de polímero elástico refinadas o el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo funcional reactivo a llevar a cabo sucesivamente puede ser practicada de manera satisfactoria. En el caso en que el contenido del disolvente orgánico (B) sea menor que 30% en peso en base al peso entero del floculado (F), ello puede dar como resultado a veces desventajas tales como requerir un tiempo más largo para la dispersión en el disolvente orgánico que exhibe la afinidad con las partículas de polímero elástico (A) o hacia el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo con reactividad en la siguiente etapa, o tendiendo a dejar un coagulado irreversible y, como resultado, la dispersabilidad de las partículas de polímero elástico refinadas en el compuesto orgánico polimerizable (H) tiende a ser disminuida notablemente.

35 La cantidad de las partículas de polímero elástico (A) contenidas en la fase acuosa (E) separada y retirada mediante la serie de operaciones descrita anteriormente es 10% en peso o menos, preferiblemente, 5% en peso o menos, y más preferiblemente, 2% en peso o menos en base a la cantidad entera de la fase acuosa (E), y es lo más preferido que las partículas de polímero elástico (A) no estén contenidas sustancialmente.

40 Entonces, se va a describir la redispersión del floculado (F) obtenido en el disolvente orgánico que exhibe afinidad con las partículas de polímero elástico refinadas (A). Mediante la operación, se puede obtener la dispersión (G) en la que las partículas de polímero elástico refinadas en el floculado (F) están dispersas en el disolvente orgánico sustancialmente en el estado de partículas primarias.

45 La cantidad del disolvente orgánico añadido puede variar también dependiendo de la clase de partículas de polímero elástico (A) y la clase y la cantidad del disolvente orgánico. La cantidad del disolvente orgánico añadido es preferiblemente de 40 a 1.400 partes en peso, y, más preferiblemente, de 200 a 1.000 partes en peso en base a 100 partes en peso de las partículas de polímero elástico (A). Cuando la cantidad del disolvente orgánico añadido es menos que 40 partes en peso, las partículas de polímero elástico (A) se dispersan menos uniformemente en el disolvente orgánico, tienden a quedar grumos del floculado (F) de las partículas de polímero elástico (A), o la viscosidad aumenta, haciendo difícil el manejo. Cuando excede de 1.400 partes en peso, requiere una gran cantidad de energía y un equipo a gran escala en la retirada evaporativa final de los ingredientes volátiles por evaporación, lo que no es económico.

55 El disolvente orgánico que exhibe la afinidad con las partículas de polímero elástico (A) usado en la presente memoria no está limitado particularmente, siempre y cuando pueda redispersar las partículas de polímero elástico (A), e incluyen por ejemplo, los puestos como ejemplo para el disolvente orgánico (B) usado en la etapa precedente, así como hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano, etilciclohexano, y mezclas de los mismos. Desde el punto de vista de asegurar adicionalmente la redispersabilidad del floculado suelto, se prefiere usar un disolvente orgánico de una clase idéntica a la del disolvente orgánico (B) usado en la etapa precedente.

En la invención, la operación de mezcla del floculado (F) y el disolvente orgánico que exhibe la afinidad con las partículas de polímero elástico (A) no está limitada particularmente, pero se puede llevar a cabo mediante un

dispositivo usual que tenga una función de mezcla.

Entonces, se va a hacer la descripción para la mezcla de la dispersión (G) en la que las partículas de polímero elástico refinadas así obtenidas son dispersadas con el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo funcional reactivo y se retiran después los ingredientes volátiles por evaporación. Esta operación puede proporcionar una composición de resina en la que las partículas de polímero elástico refinadas están dispersadas en el compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene un grupo funcional reactivo y que apenas contiene un emulsionante y un electrolito derivado de las partículas de polímero.

El compuesto orgánico polimerizable (H) que tiene el grupo funcional reactivo incluye, por ejemplo, resinas termoendurecibles tales como resina epoxi, resina de fenol, resina de poliuretano y resina de éster de vinilo, monómeros polimerizables por radicales tales como compuesto de vinilo aromático, derivado de ácido (met)acrílico, compuesto de vinil-cianato y compuesto de maleimida, y materiales de partida para poliésteres aromáticos tales como tereftalato de dimetilo y alquilenglicol. Entre todos, el procedimiento descrito anteriormente se puede usar de manera particularmente adecuada para una resina termoendurecible representada típicamente por la resina epoxi, con la que las partículas de polímero elástico descritas anteriormente son usualmente difíciles de mezclar.

La resina epoxi utilizable no está limitada particularmente, siempre y cuando sea un compuesto que tenga un grupo epoxi, y la resina epoxi utilizable es preferiblemente una resina epoxi, también denominada poliepóxido. La resina epoxi descrita anteriormente incluye, por ejemplo, éteres de poliglicidilo tales como productos de reacción de adición de fenoles polihidroxilados tales como bisfenol A, bisfenol F, bifenol, y novolaca de fenoles, y epíclorohidrina; compuestos de glicidilamina polivalentes derivados de monoaminas y poliaminas tales como anilina, diaminobenceno, aminofenol, fenilendiamina y éter diaminofenilico; resinas epoxi cicloalifáticas que tienen estructuras epoxi cicloalifáticas tales como ciclohexilepoxi; productos de reacción de adición de alcoholes polihidroxilados y epíclorohidrina; resinas epoxi halogenadas obtenidas sustituyendo una parte de los átomos de hidrógeno de las mismas por elementos halógenos tales como bromo; homopolímeros o copolímeros obtenidos polimerizando monómeros que incluyen monoepóxido insaturado tal como éter arilglicidílico. Se pueden usar solas o como una mezcla de dos o más de ellas. Se describen diversos poliepóxidos sintetizados a partir de fenoles polihidroxilados, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.431.782. Los ejemplos de los poliepóxidos incluyen además los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 3.804.735, 3.892.819, 3.948.698 y 4.014.771, y en Epoxy Resin Hand Book (publicado por Nikkan Kogyo Shinbum Co., 1987).

Las resinas epoxi son como se describieron anteriormente, e incluyen generalmente las que tienen un peso de equivalente epoxi de 80 a 2.000. Tales poliepóxidos se pueden obtener por métodos bien conocidos, y el método adoptado a menudo incluye usualmente, por ejemplo, la reacción de epíhalohidrina en una cantidad en exceso con un alcohol polihidroxilado o fenol polihidroxilado en presencia de una base.

La resina epoxi también puede contener, como diluyente reactivo, un monoepóxido, por ejemplo, un éter de glicidilo alifático tal como éter butilglicidílico o éter fenilglicidílico o éter cresilglicidílico. Como se sabe generalmente, el monoepóxido da un efecto sobre la cantidad estequiométrica de la mezcla de poliepóxido, y puede ser ajustada mediante la cantidad de un agente de curado, o por otro método bien conocido.

Para el ingrediente de resina epoxi, es posible incorporar un agente de curado y/o promotor del curado para el compuesto que contiene grupo epoxi descrito anteriormente, y es preferiblemente un agente de curado y/o promotor del curado que no cause sustancialmente una reacción de curado inesperada con una resina epoxi bajo las condiciones de este procedimiento de producción. Para el agente de curado y/o promotor del curado, se pueden seleccionar y se pueden usar los que satisfacen los requisitos descritos anteriormente de los descritos en Epoxy Resin Handbook, descrito anteriormente.

Para el método de retirar por evaporación ingredientes volátiles tales como un disolvente orgánico (B), son aplicables los métodos conocidos. Por ejemplo, incluyen un método de cargar la mezcla en un recipiente y retirar por evaporación con calentamiento a presión reducida, un método de poner un gas secante y la mezcla de una manera a contracorriente en un recipiente, un método continuo tal como usar un evaporador de película fina, o un método de usar un extrusor o un recipiente de mezcla continua provisto de un mecanismo de retirada evaporativa. Las condiciones de temperatura, tiempo necesario, etc. tras retirar los ingredientes volátiles por evaporación pueden ser seleccionadas apropiadamente dentro del intervalo que no deteriore la calidad de la composición de resina. La cantidad de los ingredientes volátiles que queden en la composición puede ser seleccionada apropiadamente dentro del intervalo que no cause problemas de acuerdo con el propósito de uso de la composición.

Según el procedimiento de producción descrito anteriormente, se puede producir fácilmente y eficazmente una composición de resina epoxi en la que las partículas de polímero elástico refinadas están dispersadas uniformemente en el compuesto orgánico polimerizable (H), por ejemplo, un ingrediente de resina epoxi, y están incluidas menos impurezas. La composición de resina, por ejemplo, una composición de resina epoxi, es utilizable generalmente para diversos usos de aplicación para los que se usan normalmente las resinas epoxi, por ejemplo, como materiales compuestos de refuerzo de fibras o cargas útiles para materiales industriales o artículos deportivos, adhesivos, pinturas, materiales de revestimiento, aglutinantes y materiales para piezas eléctricas y electrónicas tales como sellante de semiconductores, placas de laminación para uso en circuitos, sustratos y hojas de papel de metal

con resina, y se puede obtener un producto de moldeo curado en el que el estado de la dispersión de las partículas de polímero elástico refinadas en el producto curado es extremadamente estable y están incluidas menos impurezas.

5 Como se describió anteriormente, según una realización preferida de la invención, se puede obtener de manera continua un floculado (F) del que las impurezas están retiradas notablemente. Esto permite llevar a cabo de manera continua la operación de retirar agua y/o retirar disolvente de la mezcla del floculado (F) y la fase acuosa (E), la operación de dispersar el floculado (F) después de retirar agua y/o retirar disolvente de nuevo en un disolvente orgánico, la operación de mezclar la dispersión (G) en la que el floculado (F) está dispersado con el compuesto orgánico polimerizable (H) y la operación de retirar los ingredientes volátiles por evaporación de la mezcla de la dispersión (G) y el compuesto orgánico polimerizable (H), permitiendo de este modo un método de producción continua adecuado para fabricar algunas clases de productos en un gran volumen.

La presente invención se va a describir específicamente por medio de ejemplos, pero la invención no está restringida a tales ejemplos.

15 En lo que sigue, la cantidad residual de impurezas fue analizada en base a la cantidad del emulsionante (tensoactivo aniónico) e iones enteros como índice. Además, el estado de dispersión de las partículas de polímero elástico en el ingrediente de resina epoxi, esto es, la ausencia o presencia de coagulación, fue juzgada preparando una rodaja microfina a partir del producto curado obtenido de la composición de resina epoxi y observarla después bajo un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

20 Antes de la descripción de los ejemplos, se va a explicar a continuación el método de análisis y medida usado en la invención.

#### [1] Cantidad residual de emulsionante

Para la cantidad residual del emulsionante, se midió la cantidad del emulsionante que quedaba en la dispersión (G) antes de la mezcla con la resina epoxi (H) mediante el siguiente método de análisis, que se digitaliza como una relación (%) suponiendo que la cantidad entera del emulsionante usado en la polimerización de las partículas de polímero elástico (A) fuera 100% en peso, y se definió como el índice.

#### [1-1] Pretratamiento para la muestra

En los siguientes ejemplos, una dispersión (G) en la que estaban las partículas de polímero elástico (A) antes de la mezcla con la resina epoxi (H) se muestreó en 5 ml, se secó hasta solidez y se cargó junto con 50 ml de etanol en un vaso de precipitados. Después de mezclar la muestra durante 10 min, los sobrenadantes se usaron como muestra para análisis mediante un método de azul de metileno a ser descrito a continuación.

#### [1-2] Método del azul de metileno

35 Se cargaron 30 ml de agua, 10 ml de una disolución alcalina de borato de sodio y 5 ml de una disolución de azul de metileno (disolución acuosa al 0,025% en peso) en un matraz separable. Se añadieron 20 ml de cloroformo y se agitó durante 3 a 5 min y después se separó y retiró una capa de cloroformo. La operación de adición/retirada del cloroformo se repitió hasta que la capa de cloroformo ya no estuvo coloreada. Después, tras añadir 3 ml de ácido sulfúrico diluido (disolución acuosa al 2,9% en peso), 20 ml de cloroformo y 2 ml de la muestra preparada en el punto [1-1] anterior, y agitar la mezcla durante 3 a 5 min, la capa de cloroformo se midió en cuanto a la cantidad residual del emulsionante en la dispersión (G) antes de mezclar la resina epoxi (H) usando un espectrofotómetro (espectrofotómetro UV-2200, fabricado por Shimadzu Corporation), a una absorción de 650 nm de longitud de onda. 40 La disolución alcalina de borato de sodio se preparó mezclando 500 ml de una disolución de hidróxido de sodio al 0,4% en peso con 500 ml de una disolución acuosa al 1,9% en peso de borato de tetrasodio decahidrato.

#### [2] Electrolito residual (a ión entero)

Sobrenadantes obtenidos de la misma manera que en el pretratamiento de la muestra se usaron como muestra para medir la conductividad eléctrica usando un medidor electroconductor (GM-117, fabricado por Kyoto electronics manufacturing Co., LTD.). La relación de las cantidades de iones retirados mediante una serie de operaciones en relación a la cantidad entera de los iones derivados del látex de las partículas de polímero elástico (A) (valor medido para las partículas de polímero elástico (A) secadas a solidez) se calculó como la relación de retirada de iones total.

#### [3] Proporción del disolvente orgánico en el floculado (F)

50 La proporción del disolvente orgánico en el floculado (F) se calculó midiendo la concentración de sólidos (SC) y el contenido de agua (WC) del floculado (F) por el siguiente método y usando la siguiente fórmula.

Proporción de disolvente orgánico en el floculado (F) =  $100 - (SC + WC)$

[3-1] Medida de la concentración de sólidos (SC) del floculado (F)

El floculado (F) fue muestreado en una cantidad predeterminada y secado en un secador de aire caliente, de tal modo que la concentración de sólidos (SC) del floculado (F) se calculó en base al cambio de peso antes y después del secado.

5 [3-2] Medida para el contenido de agua (WC) en el floculado (F)

Después de muestrear el floculado (F) en una cantidad predeterminada y dispersarlo en un disolvente soluble, el contenido de agua (WC) en el floculado (F) se midió mediante un método de Karl Fisher para calcular el contenido de agua (WC) para el floculado (F) entero.

[4] Determinación de partículas de polímero elástico (A) contenidas en fase acuosa

10 Se tomó una porción de una fase acuosa descargada por el método descrito en los ejemplos y ejemplos comparativos y se secó la misma a 120°C suficientemente para obtener un residuo, que se definió como la cantidad de partículas de polímero elástico (A) contenidas en la fase acuosa.

[5] Ingrediente volátil en la composición de resina epoxi

15 En los ejemplos y ejemplos comparativos para obtener la composición de resina epoxi, la evaporación a vacío se continuó hasta que el ingrediente volátil que se definirá más adelante alcanzó 5.000 ppm. Después de pesar de manera precisa aproximadamente 3 g de la composición de resina epoxi, se calentó en un secador de aire caliente a una temperatura de ajuste de 170°C durante 20 min y se midieron los pesos antes y después del calentamiento, y la disminución del peso se definió como ingrediente volátil (ppm) para calcular la relación de pesos en base al peso antes del calentamiento.

20 [6] Estado dispersado de las partículas de polímero elástico

[6-1] Preparación de producto curado de resina epoxi

25 Se cargaron 51,9 g de una composición de resina epoxi obtenida en los ejemplos y ejemplos comparativos y 13,1 g de diaminodifenilsulfona (fabricada por Tokyo Kasey Co. LTD.) en un vaso de precipitados de 100 ml y se mezclaron bajo agitación. La mezcla reposó en un secador de vacío, se calentó primero en una atmósfera de nitrógeno hasta 130°C y después el ingrediente volátil se retiró por desespumado a presión reducida durante 10 min. Después de verter la mezcla en una boquilla de moldeo de 100 mm x 150 mm x 3 mm de dimensiones, se calentó a 100°C durante 2 horas y se calentó adicionalmente a 220°C durante 2 horas para el curado, para obtener un producto de moldeo curado.

30 [6-2] Observación del estado dispersado de las partículas de polímero elástico bajo microscopio electrónico de transmisión

Después de que se cortó una porción del producto de moldeo obtenido y se tiñeron las partículas de polímero elástico con óxido de osmio, se cortó una rodaja y se observó bajo un microscopio electrónico de transmisión (tipo JEM 1200 EX, fabricado por JEOL Ltd.) a un factor de 10000X, para juzgar el estado de dispersión de las partículas de polímero elástico (A) en el producto curado de resina epoxi.

35 **Ejemplos**

Ejemplo de Producción 1

Producción de látex de partículas de polímero elástico (A)

40 Se cargaron 200 partes en peso de agua, 0,03 partes en peso de fosfato de tripotasio, 0,25 partes en peso de dihidrogenofosfato de potasio, 0,002 partes en peso de tetraacetato de etilendiamina, 0,001 partes en peso de sulfato ferroso y 1,5 partes en peso de dodecilsulfonato de sodio en un recipiente de polimerización resistente a la presión de 100 l, se retiró el oxígeno por sustitución suficiente con nitrógeno mientras se mezclaba, después se cargaron 75 partes en peso de butadieno y 25 partes en peso de estireno en el sistema y se aumentó la temperatura hasta 45°C. Se cargaron 0,015 partes en peso de hidroperóxido de paramentano y, sucesivamente, 0,04 partes en peso de formaldehído-sulfoxilato de sodio para iniciar la polimerización. A las 4 horas después de 45 iniciar la polimerización, se añadieron 0,01 partes en peso de hidroperóxido de paramentano, 0,0015 partes en peso de tetraacetato de etilendiamina y 0,01 partes en peso de sulfato ferroso. A las 10 horas de polimerización, los monómeros residuales se retiraron por volatilización a presión reducida para terminar la polimerización. La relación de conversión de la polimerización fue 98% y el tamaño de partícula medio volúmico del látex de caucho de estireno-butadieno obtenido fue 0,1 µm.

50 Sucesivamente, se cargaron 1.300 g del látex de caucho (que contenían 420 g de partículas de caucho de estireno-butadieno y que contenían 1,5% en peso de dodecilsulfonato de sodio como emulsionante en base al sólido del caucho) y 440 g de agua refinada en un recipiente de vidrio de 3 l y se agitó a 70°C bajo una sustitución con

5 nitrógeno. Después de añadir 1,2 g de azobis-isobutironitrilo (AIBN), se añadió continuamente durante 3 horas una mezcla de 54 g de estireno, 72 g de metacrilato de metilo, 36 g de acrilonitrilo y 18 g de metacrilato de glicidilo para llevar a cabo la polimerización de injerto. Después de terminar la adición, se aplicó adicionalmente agitación durante 2 horas y se terminó la reacción para obtener un látex de las partículas de polímero elástico (A). La relación de conversión de polimerización fue 99,5%. El látex obtenido se usó como estaba.

#### Ejemplo 1

10 En un recipiente de 1 l de un diámetro interior de 100 mm (equipado con un agitador que tenía un impulsor de 4 cuchillas planas en un tamaño de 75 mm de diámetro de cuchillas que fueron instaladas en 3 etapas en dirección axial), se cargaron 126 g de metiletilcetona (solubilidad en agua a 20°C de 10% en peso), y se cargaron 126 g del látex acuoso de partículas de polímero elástico (A) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 bajo agitación a 500 rpm. Después de mezclar uniformemente, se añadieron 200 g de agua a una velocidad de alimentación de 80 g/min bajo agitación a 500 rpm. Después de terminar la alimentación, se detuvo la mezcla inmediatamente, se obtuvo una suspensión que comprendía una fase acuosa que contenía floculado (F) flotante y una porción del disolvente orgánico.

15 Se descargó una fase acuosa en 348 g por un orificio de drenaje en una parte inferior del recipiente, mientras que se dejaba el floculado (F) que contenía una porción de la fase acuosa. El floculado (F) que contenía una porción de la fase acuosa fueron 104 g, y la proporción del disolvente orgánico fue 39% en peso en base al peso entero del floculado (F). El floculado (F) tiene una propiedad de flotación, y el floculado (F) comprendía partículas que tenían una distribución de tamaños de partícula. Cuando se muestreó una parte del mismo y se puso al análisis de imagen, el tamaño de partícula medio numérico fue aproximadamente 5 mm. Además, la concentración de las partículas de polímero elástico (A) en la fase acuosa descargada fue 0,23% en peso.

20 El floculado obtenido (F) se filtró a través de un filtro con una botella de succión y se secó usando un secador de tipo caja en una atmósfera de nitrógeno a 40°C durante 12 horas para obtener partículas de polímero elástico refinadas. Se muestreó una porción del floculado obtenido, a la que se añadió metiletilcetona para preparar una dispersión (G), y se midió el emulsionante y el electrolito remanentes, como resultado, las relaciones de retirada fueron 95% y 90% respectivamente.

#### Ejemplo 2 (Referencia)

30 Se añadieron 136 g de metiletilcetona a 94 g del floculado (F) obtenido en el Ejemplo 1, se mezclaron bajo condiciones de agitación a 500 rpm durante 30 min para obtener una dispersión (G) en la que las partículas de polímero elástico (A) estaban dispersas uniformemente. La dispersión (G) se transfirió a un recipiente de 1 l de 100 mm de diámetro interior equipado con una camisa y un agitador (el agitador provisto de un impulsor de ancla que tenía un diámetro de cuchillas de 90 mm) y se añadieron 92 g de una resina epoxi (Epiccoat 828, fabricado por Japan Epoxy Resins Co.) y se mezcló uniformemente. Después, la temperatura de la camisa (agua caliente) se ajustó a 60°C, y se continuó la evaporación usando una bomba de vacío (bomba de vacío rotatoria sellada con aceite, TSW-150 fabricada por Sato Vac. INC), hasta que el ingrediente volátil alcanzó una concentración predeterminada (5.000 ppm) a vacío, para obtener una composición de resina epoxi transparente que contenía las partículas de polímero elástico (A). El tiempo requerido para la evaporación fue 5 horas y 20 min. Como resultado de observar el estado dispersado de las partículas de polímero elástico (A) en el producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, estaban dispersas uniformemente, sin coagulación.

#### Ejemplo 3

40 En un recipiente de 1 l de 100 mm de diámetro interior (el agitador con un impulsor Pfaudler que tenía un diámetro de cuchillas de 56 mm), se cargaron 144 g de metiletilcetona y se cargaron 144 g de un látex acuoso de partículas de polímero elástico (A) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 bajo agitación a 400 rpm y se mezcló uniformemente. Después de introducir 207 g de agua moderadamente por el orificio de drenaje en una parte inferior del recipiente en un estado de detención de la mezcla, se efectuó la mezcla durante 2 min bajo agitación a 400 rpm. Después de terminar la agitación, se obtuvo una suspensión que comprendía una fase acuosa que contenía el floculado (propiedad de flotación) y el disolvente orgánico. Se descargó una fase acuosa en 373 g por un orificio de drenaje en una parte inferior del recipiente mientras que se dejaba el floculado (F) que contenía una porción de la fase acuosa. El floculado (F) que contenía la porción de la fase acuosa fue 122 g y la proporción del disolvente orgánico fue 45% en peso en base al peso entero del floculado. El tamaño de partícula medio numérico del floculado fue aproximadamente 5 mm. Además, la concentración del ingrediente de las partículas de polímero elástico (A) en la fase acuosa descargada fue 0,28% en peso. Posteriormente, mediante los mismos procedimientos que los descritos en el Ejemplo 1, se obtuvieron partículas de polímero. Una porción del floculado obtenido se muestreó, a la cual se añadió metiletilcetona para preparar una dispersión (G) y se midió el emulsionante y electrolito remanentes, y, como resultado, las relaciones de retirada fueron 92% y 85% respectivamente.

#### Ejemplo 4 (Referencia)

Se añadieron 173 g de metiletilcetona a 122 g del floculado obtenido en el Ejemplo 3, se mezcló bajo condiciones de agitación a 400 rpm durante 30 min para obtener una dispersión en la que las partículas de polímero elástico (A)

estaban dispersadas uniformemente. La dispersión se transfirió a un recipiente de 1 l de 100 mm de diámetro interior equipado con una camisa y un agitador (el agitador provisto de un impulsor de ancla que tenía un diámetro de cuchillas de 90 mm) y se añadieron 116 g de una resina epoxi (Epicoat 828, fabricado por Japan Epoxy Resins Co.) y se mezcló uniformemente. Después, la temperatura de la camisa (agua caliente) se ajustó a 60°C, y se continuó la evaporación usando una bomba de vacío hasta que el ingrediente volátil alcanzó una concentración predeterminada (5.000 ppm) a vacío, para obtener una composición de resina epoxi transparente que contenía las partículas de polímero elástico (A). El tiempo requerido para la evaporación fue 5 horas y 20 min. Como resultado de observar el estado dispersado de las partículas de polímero elástico (A) en el producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, estaban dispersas uniformemente, sin coagulación.

5

#### 10 Ejemplo Comparativo 1

Cantidad residual de impurezas en las partículas coaguladas por adición de coagulante

En un recipiente de 1 litro de volumen, de 100 mm de diámetro interior, equipado con un agitador (el agitador con un impulsor de 4 cuchillas planas en un tamaño de 75 mm de diámetro de cuchillas que fueron instaladas en 3 etapas en dirección axial), se cargaron 500 g del látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A) del Ejemplo de Producción 1 y, bajo 400 rpm, se cargaron 13 g de una disolución en agua al 35% en peso de cloruro de calcio como coagulante para formar un coagulado. El coagulado se filtró mediante un filtro con una botella de succión. Después de añadir 500 g de agua al coagulado en el filtro para lavar, se secó el coagulado a 40°C durante 12 horas usando un secador de tipo caja para obtener partículas de polímero elástico (A). Cuando el coagulado después de lavar fue muestreado por separado en 10 g y mezclado con 100 g de metiletilcetona usando un homomezclador, las partículas de polímero elástico (A) no estaban dispersadas completamente en la metiletilcetona, sino que tenían parcialmente la forma de partículas coaguladas como estaban. Por consiguiente, cuando, como pretratamiento de la muestra, el coagulado después de lavar fue muestreado en 10 g y mezclado con metanol para extraer las impurezas hasta tener una muestra de 50 g y, cuando se midió el emulsionante y electrolito remanentes usando lo mismo, la relación de retirada fue 22% y 15%, respectivamente.

15

20

#### 25 Ejemplo Comparativo 2

Dispersabilidad de partículas coaguladas en composición de resina por adición de coagulante.

Se transfirieron 50 g de las partículas de polímero elástico (A) después de secado, obtenidas en el Ejemplo Comparativo 1, a un recipiente de 1 litro de 100 mm de diámetro interior equipado con una camisa y un agitador (el agitador provisto de unas cuchillas de ancla que tenían un diámetro de cuchilla de 90 mm) y se añadieron 135 g de una resina epoxi (Epicoat 828, fabricado por Japan Epoxy Resins Co.) y se mezclaron uniformemente. Después, la temperatura de la camisa (agua caliente) se ajustó a 60°C, y se continuó la evaporación usando una bomba de vacío (bomba de vacío rotatoria sellada con aceite, TSW-150 fabricada por Sato Vac. Inc), hasta que el ingrediente volátil alcanzó una concentración predeterminada (5.000 ppm) a vacío, para obtener una composición de resina epoxi transparente que contenía las partículas de polímero elástico (A). El tiempo requerido para la evaporación fue 5 horas y 20 min. Como resultado de la observación del estado dispersado de las partículas de polímero elástico (A) en el producto curado obtenido a partir de la composición de resina, se confirmó que las partículas de polímero elástico (A) estaban coaguladas a través de todo el producto curado.

30

35

#### Ejemplo Comparativo 3

Dispersabilidad de partículas de polímero en composición de resina en el caso de mezclar directamente látex

En un recipiente de 1 litro de volumen, de 100 mm de diámetro interior, equipado con una camisa y un agitador (el agitador provisto de unas cuchillas de ancla que tenían un diámetro de cuchilla de 90 mm), se añadieron 150 g del látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A) del Ejemplo de Producción 1, 121 g de una resina epoxi (Epicoat 828, fabricado por Japan Epoxy Resins Co.) y se mezcló uniformemente. Después, la temperatura de la camisa (agua caliente) se ajustó a 60°C, y se continuó la evaporación usando una bomba de vacío, hasta que el ingrediente volátil alcanzó una concentración predeterminada (5.000 ppm) a vacío, para obtener una composición de resina epoxi transparente que contenía las partículas de polímero elástico (A). Dado que quedó una gran cantidad de contenido de agua, hicieron falta 11 horas y 40 min para la retirada de los ingredientes volátiles por evaporación. Como resultado de observar el estado de dispersión de las partículas de polímero elástico (A) en el producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, se confirmó que las partículas de polímero elástico (A) estaban coaguladas a través de todo el producto curado.

40

45

50

#### Ejemplo Comparativo 4

Retirada de impurezas en látex usando disolvente orgánico

En un recipiente de 1 litro de volumen, de 100 mm de diámetro interior, equipado con un agitador (el agitador con un impulsor de 4 cuchillas planas que tenía un diámetro de cuchillas de 75 mm que fueron instaladas en 3 etapas en dirección axial), se cargaron 500 g de metiletilcetona, y se cargaron 126 g del látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A) obtenidas en el Ejemplo de Producción 1 bajo agitación a 100 rpm. Después de mezclar

55

uniformemente, reposaron durante 16 horas para obtener una mezcla líquida en un estado separado en dos fases de 590 g de una fase superior (agua que contenía metiletilcetona) y 36 g de una fase inferior (fase acuosa). Como resultado de muestrear la fase superior y medir el emulsionante y electrolito remanentes, la relación de retirada fue 18% y 14% respectivamente.

#### 5 Ejemplo Comparativo 5

Dispersabilidad de partículas de polímero en composición de resina en el caso de usar disolvente orgánico

En un recipiente de 1 litro de 100 mm de diámetro interior, equipado con camisa y agitador (el agitador con un impulsor de ancla que tenía un diámetro de cuchilla de 90 mm), se transfirieron 590 g de la fase orgánica (fase superior, fase de metiletilcetona) obtenida en el Ejemplo Comparativo 4 y se añadieron 97 g de una resina epoxi (Epicoat 828, fabricado por Japan Epoxy Resins Co.) y se mezcló uniformemente. Después, la temperatura de la camisa (agua caliente) se ajustó a 60°C, y se continuó la evaporación usando una bomba de vacío, hasta que el ingrediente volátil alcanzó una concentración predeterminada (5.000 ppm) a vacío, para obtener una composición de resina epoxi transparente que contenía las partículas de polímero elástico (A). El tiempo requerido para la evaporación fue 8 horas y 50 min. Como resultado de observar el estado de dispersión de las partículas de polímero elástico (A) en el producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, se confirmó que las partículas de polímero elástico (A) estaban coaguladas en una parte del producto curado.

#### Ejemplo Comparativo 6

Retirada de impurezas en látex usando disolvente orgánico y electrolito

En un recipiente de 1 litro de volumen, de 100 mm de diámetro interior, equipado con un agitador (el agitador con un impulsor de 4 cuchillas planas que tenía un diámetro de cuchilla de 75 mm que fueron instaladas en 3 etapas en dirección axial) mantenido a 25°C, se añadieron 340 g de metiletilcetona, y se cargaron 252 g del látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A) obtenidas en el Ejemplo de Producción 1 bajo agitación. Después de mezclar uniformemente, se cargaron 126 g de agua, se añadieron 30 g de disolución acuosa al 5 de sulfato de sodio bajo agitación, se separaron la fase orgánica y la fase acuosa, y después se descargó la fase acuosa. Como resultado de muestrear la fase acuosa obtenida y medir el emulsionante y electrolito remanentes, la relación de retirada fue 60% y 35% respectivamente.

Además, después de mezclar la fase orgánica con 204 g de una resina epoxi, el ingrediente volátil se retiró por evaporación a vacío hasta que alcanzó una concentración predeterminada de 5.000 ppm, para obtener una composición de resina epoxi que contenía las partículas de polímero elástico (A). El tiempo requerido para la evaporación fue 9 horas y 10 min. Como resultado de observar el estado de dispersión de las partículas de polímero elástico en el producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, estaban dispersadas uniformemente, sin coagulación.

#### Ejemplo 5

Se instaló en cuatro etapas una turbina de cuchillas, cada una de 500 mm de diámetro de cuchilla, en un recipiente de mezcla vertical de 1 litro con un diámetro de recipiente de 70 mm y 350 mm de altura, y se efectuó la mezcla a 450 rpm. Sucesivamente, se suministró una mezcla (C) formada mezclando el látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A) del Ejemplo de Producción 1 y metiletilcetona (B), cada uno en un peso igual, a una posición 50 mm por encima del fondo del recipiente de mezcla, a una velocidad de alimentación de 128 ml/min. Simultáneamente, se suministró agua (D) por otro orificio de suministro dispuesto en una altura idéntica por encima del fondo del recipiente de agitación, a una velocidad de alimentación de 92 ml/min. La relación de mezcla para el látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A), metiletilcetona (B) y agua (D) fue 100 partes en peso, 100 partes en peso y 160 partes en peso, y el tiempo de residencia medio en el recipiente de mezcla fue 4,5 min. La altura desde el fondo hasta la superficie del líquido del recipiente de mezcla fue 300 mm. Se recogió una suspensión que comprendía el floculado (F) y la fase acuosa (E) por rebosamiento en una posición para la superficie del líquido en la parte superior del recipiente de mezcla. La operación se llevó a cabo durante 10 min para flocular 580 g del látex acuoso de las partículas de polímero elástico (A). Se retiró el líquido de la suspensión obtenida, y se añadió metiletilcetona al floculado (F) para preparar una dispersión (G), y se midió el emulsionante y electrolito remanentes. La relación de retirada fue 95% y 90% respectivamente, y la calidad fue buena.

#### Ejemplo 6 (Referencia)

Se añadieron 136 g de metiletilcetona a 94 g del floculado (F) obtenido en el Ejemplo 5, y se mezclaron durante 30 min bajo condiciones de mezcla a 500 rpm para obtener una dispersión (G) en la que las partículas de polímero elástico (A) estaban dispersadas uniformemente. La dispersión fue transferida a un recipiente de 1 l de 100 mm de diámetro interior con una camisa y un agitador (el agitador provisto de una cuchilla de ancla que tenía un diámetro de cuchilla de 90 mm) y se añadieron 92 g de una resina epoxi (Epicoat 828, fabricado por Japan Epoxy Resin Co. LTD.) y se mezclaron uniformemente. Después, la temperatura de la camisa (agua caliente) se ajustó a 60°C, y se continuó la evaporación usando una bomba de vacío (bomba de vacío rotatoria sellada con aceite, TSW-150, fabricado por Sato Vac. Inc.), hasta que el ingrediente volátil alcanzó una concentración predeterminada (5.000 ppm)

a vacío, para obtener una composición de resina epoxi transparente que contenía las partículas de polímero elástico (A). Como resultado de medir el estado dispersado de las partículas de polímero elástico (A) en el producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi, estaban dispersadas uniformemente, sin floculación.

Ejemplo 7

5 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los del Ejemplo 5 excepto por cambiar la cantidad de agua (D) suministrada a 106 ml/min, 184 partes en peso. El tiempo de residencia medio en el recipiente fue 4,3 min. Se preparó una dispersión (G) añadiendo metiletilcetona a una porción del floculado (F) recogido por rebosamiento desde la posición en la superficie del líquido en la parte superior del recipiente de mezcla, y se midió el emulsionante y electrolito remanentes. La relación de retirada fue 90% y 80% respectivamente, y la calidad fue buena.

10 Ejemplo 8 (Referencia)

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los del Ejemplo 6 excepto por usar el floculado (F) obtenido en el Ejemplo 7 para obtener una composición de resina epoxi que contenía partículas de polímero elástico (A). Como resultado de observar el estado dispersado de las partículas de polímero elástico obtenidas a partir de la composición de resina epoxi, las partículas de polímero elástico estaban dispersadas uniformemente sin coagulación.

Ejemplo 9

El floculado obtenido en el Ejemplo 7 se secó mediante un secador a 70°C durante 2 horas. Como resultado, se obtuvo un polvo seco con un tamaño de partícula medio volúmico de aproximadamente 800 µm.

Ejemplo 10

20 En un recipiente de 1 l de 100 mm de diámetro interior (el agitador con un impulsor Pfaudler que tenía un diámetro de cuchilla de 56 mm), se cargaron 144 g de metiletilcetona, y se cargaron 144 g de de un látex acuoso de partículas de polímero elástico (A) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 bajo agitación a 400 rpm, y se mezcló uniformemente. El volumen del líquido fue 530 ml. Después de introducir 207 g de agua lentamente por el orificio de drenaje en una parte inferior del recipiente en un estado de detención de la mezcla, se efectuó la mezcla durante 4,5 min bajo agitación a 400 rpm. Después de completar la agitación, se obtuvo una suspensión que comprendía un floculado (F) flotante y una fase acuosa (E) que contenía el disolvente orgánico. Hicieron falta aproximadamente 12 min para obtener la suspensión desde el inicio del suministro de la materia prima.

30 Se muestreó una porción del floculado obtenido y se añadió metiletilcetona para preparar una dispersión, y se midió el emulsionante y electrolito remanentes. Como resultado, la relación de retirada fue 92% y 85% respectivamente, no mostrando diferencia significativa a la vista de la calidad, en comparación con el Ejemplo 5, en el que la floculación se llevó a cabo mediante operación continua.

Ejemplo 11 (Referencia)

35 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los del Ejemplo 6, excepto por usar el floculado obtenido en el Ejemplo 10 para obtener una composición de resina epoxi que contenía partículas de polímero elástico (A). Como resultado de observar el estado dispersado de las partículas de polímero elástico (A) obtenidas a partir de la composición de resina epoxi, las partículas de polímero elástico (A) estaban dispersadas uniformemente sin coagulación, para proporcionar una calidad comparable a la del Ejemplo 6 o 8.

40 Según el procedimiento de la invención, se pueden producir partículas de polímero elástico refinadas mediante un método fácil de obtención de un floculado suelto a partir de partículas de polímero elástico obtenidas en un estado de látex acuoso en presencia del disolvente orgánico sin usar un coagulante, y descargar eficazmente las impurezas hacia el lado de la fase acuosa. Además, dado que el floculado puede ser recogido de manera continua mezclando y poniendo en contacto una mezcla de un látex acuoso y un disolvente orgánico y agua de manera continua, la eficacia de producción es alta y el coste del equipo puede ser suprimido.

45 Además, dado que el floculado suelto obtenido tiene reversibilidad, cuando es redispersado en el disolvente orgánico y mezclado después con el compuesto orgánico polimerizable o similar, las partículas de polímero elástico pueden ser mezcladas y dispersadas uniformemente en el compuesto polimerizable. Esto es, se puede producir una composición de resina con impurezas notablemente disminuidas, tales como el emulsionante y electrolito derivado de las partículas de polímero.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir partículas de polímero elástico refinadas, que comprende:  
llevar agua (D) al contacto con una mezcla (C) obtenida mezclando un látex acuoso de partículas de polímero elástico (A) con un disolvente orgánico (B) que exhibe solubilidad parcial en agua;
- 5        formando de este modo un floculado (F) de las partículas de polímero elástico refinadas que contienen el disolvente orgánico (B) en una fase acuosa (E); y  
separar después el floculado (F).
2. El procedimiento para producir partículas de polímero elástico refinadas según la reivindicación 1, en donde el agua (D) es mezclada y llevada al contacto continuamente con la mezcla (C).
- 10    3. El procedimiento para producir partículas de polímero elástico refinadas según la reivindicación 2, en donde la mezcla (C) y el agua (D) se suministran desde el fondo de un dispositivo de mezcla, y se recupera una mezcla del floculado (F) y la fase acuosa (E) desde una parte superior del dispositivo de mezcla.
- 15    4. El procedimiento para producir partículas de polímero elástico refinadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además  
retirar agua y/o retirar disolvente del floculado (F), y secar después el floculado.
5. El procedimiento para producir partículas de polímero elástico refinadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde  
una solubilidad en agua a 20°C del disolvente orgánico (B) es 5% en peso o más y 40% en peso o menos.
- 20    6. El procedimiento para producir partículas de polímero elástico refinadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde  
una cantidad del agua (D) es 40 partes en peso o más y 350 partes en peso o menos en base a 100 partes en peso del disolvente orgánico (B).
- 25    7. Partículas de polímero elástico refinadas obtenidas por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Las partículas de polímero elástico refinadas según la reivindicación 7,  
en donde las partículas de polímero elástico refinadas comprenden un polímero que tiene una estructura de dos o más multicapas y contiene al menos una capa de polímero elástico reticulado.
9. Las partículas de polímero elástico refinadas según la reivindicación 7 o 8,  
30        en donde las partículas de polímero elástico refinadas comprenden un copolímero de injerto que tiene  
5 a 60% en peso de una capa corteza (A-2) obtenida polimerizando al menos un monómero polimerizable de vinilo seleccionado de éster de (met)acrilato, vinilo aromático, vinil-cianato, derivado de ácido insaturado, derivado de (met)acrilamida y derivado de maleimida en presencia de  
40 a 95% en peso de un núcleo de partícula elástico (A-1) que comprende un material elastomérico constituido  
35        con 50 a 100% en peso de al menos un monómero seleccionado de monómero de dieno y monómero de éster de (met)acrilato, y 0 a 50% en peso de otro monómero de vinilo copolimerizable, un material elastomérico de polisiloxano o una mezcla de los mismos.
10. Las partículas de polímero elástico refinadas según la reivindicación 9,  
en donde la capa corteza (A-2) tiene al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste  
40        en grupo epoxi, grupo carboxílico, grupo hidroxílico y doble enlace carbono-carbono.