

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015157.6

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100447196C

[22] 申请日 2004.5.27

[21] 申请号 200480015157.6

[30] 优先权

[32] 2003.6.9 [33] JP [31] 164416/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/007679 2004.5.27

[87] 国际公布 WO2004/108825 日 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.30

[73] 专利权人 株式会社钟化

地址 日本大阪

[72] 发明人 山口克己 上野雅邦 宫本正广

[56] 参考文献

JP5-295237A 1993.11.9

CN1154980A 1997.7.23

US4419496A 1983.12.6

JP2001-123044A 2001.5.8

WO0244273A1 2002.6.6

JP3-26716A 1991.2.5

US4778851A 1988.10.18

JP2002-30122A 2002.1.31

审查员 张金毅

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王健

权利要求书 3 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

改性环氧树脂的制造方法

[57] 摘要

本发明提供可以简便而有效地制造橡胶状聚合物粒子(核壳型橡胶粒子)在环氧树脂中的分散状态良好、夹杂物少的环氧树脂组合物的方法,包括:用对水有部分溶解性的有机介质(C)与橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳进行接触后,再用对水的部分溶解性低于(C)的有机介质(D)进行接触,从而基本上分离出水层,作为橡胶状聚合物粒子分散于有机介质中的分散体(F)取出,然后与环氧树脂(A)混合,馏去挥发性成分,从而获得橡胶状聚合物粒子在环氧树脂中得到良好分散且夹杂物少的环氧树脂组合物。

1、环氧树脂组合物的制造方法，是由橡胶状聚合物粒子(B)分散在环氧树脂(A)中而形成的环氧树脂组合物的制造方法，其特征在于，用对水有部分溶解性的有机介质(C)50~350重量份与橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳100重量份进行接触后，再用对水的部分溶解性低于(C)的有机介质(D)20~1000重量份进行接触，从而从橡胶状聚合物粒子(B)中基本上分离出水层，将所得到的由橡胶状聚合物粒子(B)及混合有机介质(C)及(D)组成的分散体(F)与环氧树脂(A)进行混合，除去挥发性成分；其中所述对水有部分溶解性的有机介质(C)是水在其中的溶解度在25℃为9~40重量%的有机介质(C)。

2、权利要求1所述的环氧树脂组合物的制造方法，其特征在于，用对水有部分溶解性的有机介质(C)与橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳进行接触后，再用对水的部分溶解性低于(C)的有机介质(D)进行接触，从橡胶状聚合物粒子(B)中基本上分离出水层之后，在将分散体(F)与环氧树脂(A)混合之前，将分散体(F)与水进行至少1次以上的接触进行洗涤。

3、权利要求1或2所述的环氧树脂组合物的制造方法，其特征在于，有机介质(C)及有机介质(D)是不形成双组分共沸混合物的组合。

4、权利要求1或2所述的环氧树脂组合物的制造方法，其特征在于，橡胶状聚合物粒子(B)是相对于由选自二烯类单体及(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体50重量%以上、及其它可共聚的乙烯基单体不足50重量%构成的橡胶弹性体、聚硅氧烷橡胶类弹性体、或它们的混合物构成的橡胶粒子核(B-1)50~95%重量，接枝聚合选自(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物、 α , β -不饱和酸、 α , β -不饱和酸酐、(甲基)丙烯酰胺衍生物及马来酰亚胺衍生物的一种以上的单体组成的壳层(B-2)5~50重量%而形成的。

5、权利要求4所述的环氧树脂组合物的制造方法，其特征在于，橡胶状聚合物粒子(B)的壳层(B-2)含有对于环氧树脂或固化剂具有

反应性的单体。

6、分散体(F)，其通过下述方法得到：使对水有部分溶解性的有机介质(C) 50~350重量份与橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳100重量份进行接触，然后再与对水的部分溶解性比有机介质(C)低的有机介质(D) 20~1000重量份接触混合，从橡胶状聚合物粒子(B)基本上分离出水层，从而得到所述分散体(F)，所述分散体(F)由橡胶状聚合物粒子(B)、有机介质(C)及(D)组成，所述对水有部分溶解性的有机介质(C)是水在其中的溶解度在25℃为9~40重量%的有机介质(C)。

7、环氧树脂组合物，含有环氧树脂(A)和橡胶状聚合物粒子(B)，当以环氧树脂(A)和橡胶状聚合物粒子(B)的总量作为100重量%时，橡胶状聚合物粒子(B)是初级粒子独立分散的状态，含量为0.5~80重量%，橡胶状聚合物粒子(B)是相对于由选自二烯类单体及(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体50重量%以上、及其它可共聚的乙烯基单体不足50重量%构成的橡胶弹性体、聚硅氧烷橡胶类弹性体、或它们的混合物构成的橡胶粒子核(B-1) 50~95%重量，接枝聚合选自(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物、 α , β -不饱和酸、 α , β -不饱和酸酐、(甲基)丙烯酰胺衍生物及马来酰亚胺衍生物的一种以上的单体组成的壳层(B-2) 5~50重量%而形成的，所述橡胶状聚合物粒子(B)的平均粒径为0.03~2 μ m，所述的初级粒子独立分散的状态是下式定义的粒子分散率为90%以上的状态，

$$\text{粒子分散率}(\%) = (1 - (B_1/B_0)) \times 100$$

上式中， B_1 为3个以上接触的橡胶状聚合物粒子(B)的个数，当某个橡胶状聚合物粒子(B)与n个接触时，将个数计为n个， B_0 为橡胶状聚合物粒子(B)的总个数。

8、权利要求7的环氧树脂组合物，其是分散体(F)和前述环氧树脂(A)的混合物，所述分散体(F)通过下述方法得到：使对水有部分溶解性的有机介质(C) 50~350重量份与橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳100重量份进行接触，然后再与对水的部分溶解性比有机介质(C)

低的有机介质(D)20~1000重量份接触混合,从橡胶状聚合物粒子(B)基本上分离出水层,从而得到所述分散体(F),所述分散体(F)由橡胶状聚合物粒子(B)、有机介质(C)及(D)组成,所述对水有部分溶解性的有机介质(C)是水在其中的溶解度在25℃为9~40重量%的有机介质(C)。

9、采用固化剂使权利要求7或8所述的环氧树脂组合物进行固化而形成的固化成型物。

改性环氧树脂的制造方法

技术领域

本发明涉及橡胶改性环氧树脂组合物的制造方法。

背景技术

环氧树脂的固化物在尺寸稳定性、机械强度、电绝缘特性、耐热性、耐水性、耐化学品性等许多方面表现优异。但是，环氧树脂固化物的破坏韧性差，有时表现出非常脆的性质，这种性质在广泛的应用范围中常常会产生问题。

作为解决这些问题的手段之一，一直以来是在环氧树脂中配入橡胶成分。其中，使用以乳液聚合、分散聚合、悬浮聚合为代表的在水介质中聚合的方法配入预先制成粒子状的橡胶状聚合物粒子的方法，与例如相对于环氧树脂中溶解混合非交联橡胶成分后在固化过程中产生相分离从而在环氧树脂固化物连续相中产生橡胶成分的分散相那样的方法相比较，在原理上分散状态不易随混合固化条件而变化，通过使橡胶成分预先交联而避免了橡胶成分混入环氧树脂固化物连续相中，使耐热性、刚性较少变差等等，考虑到这些优点，有人提出了以下所示的各种制造方法。

(1) 将橡胶状聚合物胶乳的凝固物粉碎后，混合到环氧树脂中的方法（例如，特开平 5-295237 号及特许第 2751071 号）；

(2) 将橡胶状聚合物胶乳与环氧树脂进行混合后，馏去水分而得到混合物的方法（参见例如，特开平 6-107910 号）；

(3) 在有机溶剂的存在下，将橡胶状聚合物胶乳混合到环氧树脂中，从而获得混合物的方法（参见例如，美国专利第 4,778,851 号）；

通常，在将作为水性胶乳而获得的橡胶状聚合物粒子混合分散到环氧树脂中时，需要使橡胶状聚合物与水分分离。

在方法(1)中，虽然可通过将橡胶状聚合物作为凝固物一次性取

出而与水分分离，但这种处理、与环氧树脂的混合工艺繁杂，在工业上是不优选的。而且，在一次性地将橡胶状聚合物作为凝固物取出后又混合到环氧树脂中进行再分散的情况下，即使采取用相当大的机械剪切力进行粉碎和分散操作，将橡胶状的聚合物粒子呈初级粒子状态再分散到环氧树脂中仍是困难的。

另外，在方法（2）中，由于环氧树脂与水的混合困难，会产生未混合部分的干燥物并形成块状物，如果不进行去除，就会对品质产生不良影响。此外，在环氧树脂的存在下，必须除去大量水分，导致了操作困难。

另外，在方法（3）中，当将橡胶状聚合物胶乳与环氧树脂进行混合时，必需分离或馏去与有机溶剂同时存在于体系中（混合物中）的大量水分（有机溶剂的可溶解水分量以上的水分），有机溶剂层和水层的分离需要例如一昼夜等很长的时间，或者有机溶剂层和水层因形成稳定的乳化悬浮状态而实际上难以分离。另外，在馏去水分的情况下，除了需要大量的能量，通常在橡胶状聚合物胶乳制造中所使用的乳化剂、副原料等水溶性夹杂物也会残留于组合物中，使品质变差。因此，任何分离和馏去方法对于除去水分都是繁杂的，在工业上是不优选的。

发明内容

作为将橡胶状聚合物粒子配入环氧树脂中而形成橡胶改性环氧树脂组合物的方法，本发明的目的是提供一种简便而有效的方法，该方法不是将由水性胶乳状态获得的橡胶状聚合物粒子作为凝固物取出，而是从橡胶状聚合物粒子中有效地分离水分，然后与环氧树脂进行混合的方法，该方法可以将橡胶状聚合物粒子均匀地混合分散在环氧树脂中，同时除去在橡胶状聚合物粒子聚合时添加的乳化剂等夹杂物。

也就是说，本发明是将橡胶状聚合物粒子（B）稳定地分散混合在环氧树脂（A）中而形成环氧树脂组合物的制造方法，它是使对水有部分溶解性的有机介质（C）与橡胶状聚合物粒子（B）的水性胶乳进行

接触后，再与对水的部分溶解性低于(C)的有机介质(D)进行接触，从而从橡胶状聚合物粒子(B)中基本上分离出水层，将所得到的由橡胶状聚合物粒子(B)及混合有机介质(C)及(D)组成的分散体(F)与环氧树脂(A)进行混合，除去挥发性成分，从而简便而有效地获得改性环氧树脂组合物的制造方法。

另外，在本发明的制造方法中，在将分散体(F)与环氧树脂(A)进行混合前，使其与水接触至少1次以上而进行洗涤是优选的实施方案，而且，对于橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳，在与对水有部分溶解性的有机介质(C)进行接触后，和与有机介质(D)进行接触前，使其与水接触至少1次以上是更优选的实施方案。

另外，优选对于对水有部分溶解性的有机介质(C)，水的溶解度为9~40重量%，而且优选有机介质(C)及有机介质(D)不形成双组分共沸混合物的组合。

在本发明的制造方法中，作为聚合物粒子(B)，优选是相对于由选自二烯类单体及(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体50重量%以上、及其它可共聚的乙烯基单体不足50重量%所构成的橡胶弹性体、聚硅氧烷橡胶类弹性体、或它们的混合物构成的橡胶粒子核(B-1)50~95%重量，接枝聚合由选自(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物、不饱和酸衍生物、(甲基)丙烯酰胺衍生物及马来酰亚胺衍生物中的一种以上的单体组成的壳层(B-2)5~50重量%而形成的物质，而且，更优选橡胶状聚合物粒子(B)的壳层(B-2)含有相对于环氧树脂固化反应时的环氧树脂或固化剂具有反应性的单体作为构成成分。

另外，本发明涉及由橡胶状聚合物粒子(B)、有机介质(C)及有机介质(D)组成的分散体(F)，该分散体是通过以下方式形成的，即，对于橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳，用与水有部分溶解性的有机介质(C)与其接触混合后，再用对水的溶解性较有机介质(C)低的有机介质(D)进行接触混合，从而从橡胶状聚合物粒子(B)中基本上分离出水层。

另外，本发明涉及通过上述环氧树脂组合物的制造方法获得的环氧树脂组合物，还涉及使用固化剂使上述环氧树脂组合物进行固化而形成的固化成型物。

本发明是获得在环氧树脂(A)中稳定地分散了橡胶状聚合物粒子(B)的环氧树脂组合物的制造方法。更具体而言，是将以水性胶乳状态获得的橡胶状聚合物(B)简便而有效地混合分散在环氧树脂(A)中的制造方法。由本发明获得的环氧树脂组合物是橡胶状聚合物粒子(B)良好地分散在具有环氧基的液状树脂(A)中而形成的环氧组合物。

本发明中所使用的环氧树脂(A)是具有环氧基的预聚物。可用于本发明的环氧树脂也可被称为聚环氧化物。例如有双酚A的二缩水甘油醚、酚醛清漆型环氧树脂、3或4官能的环氧树脂，还有高分子量化的环氧树脂(例如，用双酚A高分子量化的双酚A的二缩水甘油醚等)、或者还有由不饱和单环氧化物(例如，(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚)进行聚合而形成的均聚物或共聚物。

作为本发明中使用的聚环氧化物，可以列举多元醇及多元酚的缩水甘油醚、聚缩水甘油胺、聚缩水甘油基酰胺、聚缩水甘油基亚胺、聚缩水甘油基乙内酰脲、聚缩水甘油基硫醚、环氧化脂肪酸或环氧化干性油、环氧化聚烯烃、环氧化不饱和聚酯、及它们的混合物。由多元酚合成的多种聚环氧化物公开于例如美国专利第4,431,782号中。聚环氧化物是由一元、二元、三元酚合成的，还包括线型酚醛清漆树脂。在聚环氧化物中，除了环氧化环烯烃，还包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚的聚合物和共聚物构成的聚环氧化物。作为适宜的聚环氧化物的例子，还可列举美国专利第3,804,735号说明书、第3,892,819号说明书、第3,948,698号说明书、第4,014,771号说明书，以及“环氧树脂手册”(日刊工业新闻社，昭和62年)中公开的物质。

虽然本发明中使用的聚环氧化物是上述的那种物质，但一般可以列举具有80~2000环氧当量的物质。这些聚环氧化物可以通过公知的

方法获得，例如通过通常使用的方法——在碱的存在下使过量的表卤代醇与多元醇或多元酚等进行反应而得到。

在本发明中使用的聚环氧化物中，还可以含有作为反应性稀释剂的单环氧化物，例如丁基缩水甘油基醚、或苯基缩水甘油基醚、甲基缩水甘油基醚等脂肪族缩水甘油基醚。如一般所公知的，单环氧化物对聚环氧化物组合物的化学计量产生影响，其调节可通过固化剂量或其它公知的方法来进行。

在本发明中使用的环氧树脂(A)中，也可以含有对于上述含有环氧基化合物的固化剂和/或固化促进剂，但在本发明的制造条件下，最好基本上不引起与环氧树脂的不希望的固化反应。作为该固化剂和/或固化促进剂，可以仅使用上述环氧树脂手册中所记载的且满足本发明条件的物质。

在本发明的环氧树脂组合物的制造方法中，优选橡胶状聚合物粒子(B)是由橡胶粒子核(B-1)和由接枝聚合于其上的聚合物成分组成的壳层(B-2)所构成的核壳型聚合物，其中的橡胶粒子核(B-1)是以弹性体或橡胶状聚合物为主成分的聚合物构成的。

构成橡胶粒子核(B-1)的聚合物是经过交联的，构成橡胶粒子核(B-1)的聚合物可以对适当的溶剂是溶胀的，但实质上是不溶解的。橡胶粒子核(B-1)不溶于环氧树脂(A)。橡胶粒子核(B-1)的凝胶成分含量为60重量%以上，优选为80重量%以上，更优选为90重量%以上，进一步优选为95重量%以上。构成橡胶粒子核(B-1)的聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为 0°C 以下，优选为 -10°C 以下。

构成橡胶粒子核(B-1)的聚合物优选是由选自二烯类单体(共轭二烯类单体)及(甲基)丙烯酸酯类单体中的一种以上的单体50重量%以上及其它可共聚的乙烯基单体不足50重量%所构成的橡胶弹性体、聚硅氧烷橡胶类弹性体，或同时使用它们。还有，本发明中的(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

作为构成上述的橡胶弹性体的共轭二烯类单体，可以列举例如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等，但特别优选丁二烯。作为(甲基)丙

烯酸酯类单体，可以列举例如丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯等，但特别优选丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯。这些物质可以单种使用或两种以上组合使用。

选自共轭二烯类单体及（甲基）丙烯酸酯类单体中的至少一种以上的单体的使用量相对于橡胶弹性体的总重量优选为 50 重量%以上，更优选为 60 重量%以上。当该单体的使用量不足 50 重量%时，则易导致本发明的环氧树脂组合物所具有的韧性改进效果差。

而且，上述的橡胶弹性体，除了共轭二烯类单体或（甲基）丙烯酸酯类单体，还可以是与和这些单体能够进行共聚的乙烯基单体的共聚物。作为能够和共轭二烯类单体或（甲基）丙烯酸酯类单体能够进行共聚的乙烯基单体，可以列举选自芳香族乙烯基类单体、氰化乙烯基类单体中的单体。作为芳香族乙烯基类单体，可以列举例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘，作为氰化乙烯基类单体，可以列举例如（甲基）丙烯腈及取代的丙烯腈。这些物质可以单种使用或两种以上组合使用。

这些可共聚的乙烯基单体的使用量相对于橡胶弹性体的总重量优选为不足 50 重量%，更优选为不足 40 重量%。

另外，为了调节交联度，还可以含有多官能性单体作为构成上述橡胶弹性体的成分。作为多官能性单体，可以列举二乙烯基苯、丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、（异）氰脲酸三烯丙基酯、（甲基）丙烯酸烯丙基酯、衣康酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯等。多官能性单体的使用量相对于橡胶弹性体的总重量为 10 重量%以下，优选为 5 重量%以下，更优选为 3 重量%以下。如果使用量超过 10 重量%，则易导致本发明的环氧树脂组合物所具有的韧性改进效果差。

另外，为了调节构成上述橡胶弹性体的聚合物的分子量、交联度，还可以使用链转移剂，可以列举碳原子数为 5~20 的烷基硫醇等。链转移剂的使用量相对于橡胶粒子核（B-1）的总重量为 5 重量%以下，优选为 3 重量%以下。如果链转移剂的使用量超过 5 重量%，则橡胶粒子核（B-1）的未交联成分增加，可能会对使用本发明的环氧树脂组

合物形成的环氧树脂固化物的耐热性、刚性等产生不良影响，因而不是优选的。

还有，作为橡胶粒子核(B-1)，也可以使用聚硅氧烷橡胶类弹性体替代上述的橡胶弹性体或与其并用。当使用聚硅氧烷橡胶类弹性体作为橡胶粒子核(B-1)时，可以使用例如由二甲基甲硅烷氧基、甲基苯基甲硅烷氧基、二苯基甲硅烷氧基等的烷基或芳基二取代甲硅烷氧基单元所构成的聚硅氧烷橡胶。另外，在使用上述的聚硅氧烷橡胶时，必要的话，更优选在聚合时同时使用一部分多官能性的烷氧基硅烷化合物，或者通过使具有乙烯基反应性基团的硅烷化合物进行自由基反应等，预先引入交联结构。

壳层(B-2)，为了使橡胶状聚合物粒子(B)以初级粒子的状态稳定地分散在环氧树脂中，赋予了对环氧树脂的亲合性。

构成壳层(B-2)的聚合物接枝聚合在构成橡胶粒子核(B-1)的聚合物上，实质上与构成橡胶粒子核(B-1)的聚合物形成了键合。理想的情况是优选70重量%以上，更优选80重量%以上，进一步优选90重量%以上的构成壳层(B-2)的聚合物键合在橡胶粒子核(B-1)上。

优选壳层(B-2)是对下述的有机介质(C)及环氧树脂(A)有溶胀性、相容性或亲合性的物质。另外，壳层(B-2)也可以是在使用时根据需要含有对于环氧树脂(A)或使用时配入的固化剂具有反应性的单体的物质。优选壳层(B-2)中所含有的具有反应性的单体的官能团是在环氧树脂(A)与固化剂进行反应的固化条件下可与环氧树脂(A)或固化剂进行化学反应而成键的基团。

作为构成壳层(B-2)的聚合物，从容易获得、以及对有机介质(C)具有亲合性的方面来看，由选自(甲基)丙烯酸烷基酯、芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物中的一种以上的成分进行共聚而形成的聚合物或共聚物是优选的。而且，特别是在需要壳层(B-2)在环氧树脂固化时具有化学反应性的情况下，除了(甲基)丙烯酸烷基酯、芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物，还由选自(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、(甲基)丙烯酸环氧烷基酯等具

有反应性侧链的(甲基)丙烯酸酯类,环氧烷基乙烯基醚,不饱和酸衍生物,(甲基)丙烯酰胺衍生物及马来酰亚胺衍生物中的一种以上的单体组成,从与环氧基或环氧固化剂量的反应性高的方面来看是优选的。

作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可以列举,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等。作为芳香族乙烯基化合物,可以列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。作为氰化乙烯基化合物,可以列举(甲基)丙烯腈等。

另外,作为具有反应性侧链的(甲基)丙烯酸酯类,可以列举,例如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。作为环氧烷基乙烯基醚,可以列举缩水甘油基乙烯基醚等。作为不饱和酸衍生物,可以列举 α , β -不饱和酸、及 α , β -不饱和酸酐、(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸等。作为(甲基)丙烯酰胺衍生物,可以列举(甲基)丙烯酰胺(包含N-取代物)等。作为马来酰亚胺衍生物,可以列举马来酸酐、马来酰亚胺等。这些物质可以单独使用或二种以上进行适当地组合使用。

橡胶状聚合物粒子(B)的优选橡胶粒子核(B-1)/壳层(B-2)比率(重量比)处于50/50~95/5范围内,更优选为60/40~90/10。如果(B-1)/(B-2)比率超出50/50而使橡胶粒子核(B-1)的比率下降,则易导致本发明的环氧树脂组合物所具有的韧性改进效果变差。如果超出95/5而使壳层(B-2)的比率下降,则在用本发明的制造方法处理时易于形成凝聚而引起操作上的问题,同时有可能得不到预期的物性。

在进行橡胶状聚合物粒子(B)的制造时,可以采用公知的方法,例如乳液聚合、悬浮聚合、微悬浮聚合等方法进行制造。其中,特别适宜的是乳液聚合制造方法。

作为水介质中的乳化或分散剂,优选使用即使水性胶乳的pH呈中性也不损害乳化稳定性的物质。具体而言,可以列举以二辛基磺基琥珀酸、十二烷基苯磺酸等为代表的烷基或芳基磺酸、烷基或芳基醚磺

酸、以十二烷基硫酸为代表的烷基或芳基硫酸、烷基或芳基醚硫酸、烷基或芳基取代磷酸、烷基或芳基醚取代磷酸、以十二烷基肌氨酸为代表的 N-烷基或芳基肌氨酸、以油酸及硬脂酸等为代表的烷基或芳基羧酸、烷基或芳基醚羧酸等各种酸类的碱金属盐或铵盐、烷基或芳基取代的聚乙二醇等非离子性乳化剂或分散剂、聚乙烯醇、烷基取代的纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸衍生物等分散剂。这些物质可以是单种使用或两种以上组合使用。

对于这些乳化或分散剂，就本发明的优选实施方案的宗旨而言，在橡胶状聚合物粒子(B)胶乳的制造工艺中，更优选在不损害分散稳定性的范围内尽可能少量使用。另外，在本发明制造方法的实施过程中，更优选其具有以下性质，即在水层中进行萃取洗涤，直至达到不对所制造的环氧树脂组合物的物性产生影响的程度的残留量。

在本发明的环氧树脂组合物的制造方法中，橡胶状聚合物粒子(B)的粒径没有特别的限制，只要是可以使橡胶状聚合物粒子(B)形成稳定的水性胶乳状态的物质，就可以毫无问题地使用，但从工业生产性方面来看，从制造容易的角度来说优选平均粒径为 0.03~2 μm 左右，更优选平均粒径为 0.05~1 μm。

在本发明的环氧树脂组合物的制造方法中，橡胶状聚合物粒子(B)的含量没有特别的限制。而且，所获得的环氧树脂组合物可以用环氧树脂稀释成适当的所期望的橡胶状聚合物粒子(B)的配合量而使用，即可以作为母料使用。稀释时使用的环氧树脂可以是与该组合物中的环氧树脂(A)相同的物质，但必要时也可以是不同种类的物质。在环氧树脂组合物中，当以环氧树脂(A)和橡胶状聚合物粒子(B)的总量作为 100 重量%时，橡胶状聚合物粒子(B)的含量例示为 0.5~80 重量%，但优选为 1~70 重量%，更优选为 3~60 重量%，进一步优选为 3~50 重量%。如果橡胶状聚合物粒子(B)不足 0.5 重量%，则易导致本发明的环氧树脂组合物所具有的韧性改进效果差，如果超过 80 重量%，则环氧树脂组合物的粘度会显著增大，具有易导致在制造中形成操作障碍的倾向。

作为本发明中使用的对水具有部分溶解性的有机介质(C)，在使橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳与有机介质(C)接触的情况下，必须是使橡胶状聚合物粒子(B)不发生凝固析出地实现混合的有机介质。

本发明中使用的对水具有部分溶解性的有机介质(C)是至少一种以上的有机溶剂或其混合物，优选是在25℃下水相对于有机介质(C)的溶解度为9~40重量%，更优选为10~30重量%的有机溶剂或有机溶剂混合物。如果水相对于有机介质(C)的溶解度超过40重量%，则将有机介质(C)混合到橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳中时，橡胶状聚合物粒子(B)易于发生凝固，对操作形成障碍，或者混合有机介质(D)后，形成有机层的混合物(F)中的含水量增加的可能性有变大的倾向。如果水的溶解度不足9重量%，则混合有机介质(D)后，存在橡胶状聚合物粒子(B)大量残留在水层中的倾向。

作为优选的有机介质(C)的例子，是选自醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯等酯类，丙酮、甲乙酮、二乙酮、甲基异丁基酮等酮类，乙醇、(异)丙醇、丁醇等醇类，四氢呋喃、四氢吡喃、二氧六环、二乙醚等醚类，苯、甲苯、二甲苯等芳香烃类，二氯甲烷、氯仿等卤化烃类等中的1种以上的有机溶剂或其混合物，可以列举水的溶解度满足上述范围的溶剂。其中，特别优选含有优选50重量%以上、更优选75重量%以上的甲乙酮的有机溶剂混合物。

有机介质(C)的量根据橡胶状聚合物粒子(B)的种类、或橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳中所含(B)的量而变化，优选的是相对于橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳100重量份，其量为50~350重量份，更优选为70~250重量份，进一步优选为50~200重量份。如果有机介质(C)的量不足50重量份，则根据有机介质(C)的种类，由于形成有机介质层的有机介质(C)量小，易导致有机溶剂层的处理困难。如果超过350重量份，则有机溶剂(C)的除去量增大，制造效率低。

作为对水的部分溶解性低于(C)的有机介质(D)，是在25℃下

水相对于有机介质(D)的溶解度优选为8重量%以下,更优选为6重量%以下,进一步优选为4重量%以下的有机溶剂或两种以上有机溶剂的混合物。如果水相对于有机介质(D)的溶解度为9重量%以上,则可能会使促使有机层和水层分离的效果不足。

作为优选的有机介质(D),可以列举选自醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯等酯类,二乙酮、甲基异丁基酮等酮类,二乙醚、丁基醚等醚类,苯、甲苯、二甲苯等芳香烃类,己烷等脂肪烃,二氯甲烷、氯仿等卤化烃类的水的溶解度满足上述范围的1种以上的有机溶剂或其混合物。

有机介质(D)可以按具有促进有机介质层和水层分离效果的范围的量使用。优选的是,在所使用的有机介质(C)为100重量份的情况下,其用量为20~1000重量份,更优选为50~400重量份,进一步优选为50~200重量份。如果不足20重量份,则易导致促进有机层和水层分离的效果不足,如果超过1000重量份,则有机介质的除去量增大,因而制造效率低。

还有,作为有机介质(C)和有机介质(D)的组合,除了上述条件之外,从进行工业生产时容易地进行有机介质的回收、分离、再利用的观点来看,(C)和(D)的两组分体系基本上不显示出共沸的组合是更优选的。作为这种组合,可以列举,例如甲乙酮和甲基异丁基酮的组合等,但本发明并不局限于此。

在本发明的环氧树脂组合物的制造方法中,以水性胶乳状态得到的橡胶状聚合物粒子(B),不作为凝固物分离,而是从橡胶状聚合物粒子(B)中有效地分离出水分,然后与环氧树脂(A)进行混合。具体来说,从橡胶状聚合物粒子(B)分散在水层中的所谓水性胶乳状态,橡胶状聚合物粒子(B)作为稳定地分散在由两种有机介质(C)及(D)组成的层(以下,称为混合有机介质层)中的分散体(F)直接取出,然后与环氧树脂(A)进行混合。

也就是说,在本发明中,首先按照本发明的方法,使满足本发明条件的、对水的部分溶解性不同的两种有机介质(C)及(D)与橡胶

状聚合物粒子(B)的水性胶乳依次接触,从而可以在短时间内将混合物分离成主要由有机介质(C)及(D)组成的层(混合有机介质层)和主要由水组成的层(以下称为水层)的两层。由此就可以将橡胶聚合物粒子(B)作为稳定分散在由有机介质(C)及(D)组成的混合有机介质层中的分散体(F)而取出。

在本发明中,如果首先使橡胶聚合物粒子(B)的水性胶乳与和水有部分溶解性的有机介质(C)进行接触,则形成了橡胶聚合物粒子(B)从来自胶乳的水层被萃取到主要由有机介质(C)组成的层中的混合物(以下称为混合物(E))。此时,来自橡胶聚合物粒子(B)的水性胶乳的水分在混合物(E)中形成水层,但该水层的至少一部分,或根据情况是实际上的大部分会乳化分散混合到已萃取出橡胶聚合物粒子(B)的主要由有机介质(C)组成的层中,即使长时间静置,所混入的水分也难于分离。

接着,使对水的部分溶解性低于有机介质(C),即疏水性高的有机介质(D)与由此获得的混合物(E)进行接触,从而可以分离乳化分散并混合到主要由有机介质(C)组成的层中的水分。此时,通过使疏水性高的有机介质(D)与其接触,有机介质(C)和有机介质(D)进行混合而形成的混合有机介质层的疏水性得到了提高,在混合物(E)的主要由有机介质(C)组成的层中,大量乳化分散的来自橡胶聚合物粒子(B)胶乳的水分被排放到水层中,而且,抑制了水层的一部分再次向混合有机介质层的乳化分散及混合,或反过来混合有机介质层乳化分散到水层中。

由此获得的混合有机介质层,即由橡胶聚合物粒子(B)和有机介质(C)及(D)的混合有机介质组成的分散体(F)是以橡胶聚合物(B)稳定地分散在有机介质(C)及(D)的混合有机介质中的状态而存在的体系。在本发明的优选实施方案中,橡胶聚合物粒子(B)基本上以初级粒子分散在分散体(F)中。

通过这种操作而分离的水层中所含的橡胶聚合物粒子(B')的量相对于橡胶聚合物粒子(B)的总量优选为5重量%以下,更优选为3

重量%以下, 最优选的是基本上不含有橡胶聚合物粒子(B')的状态。

还有, 相对于橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳, 在与对水有部分溶解性的有机介质(C)接触前, 与疏水性更高的有机介质(D)进行接触混合的情况下, 不能获得在以有机介质(D)为主成分的有机介质中萃取出橡胶状聚合物粒子(B)的混合物(E)。

以上操作中的接触不仅是指橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳及有机介质(C)、或其混合物(E)及有机介质(D)的界面间接触, 也可包括在缓慢搅拌条件下两者的混合, 不需要特别的装置或方法, 只要是可获得良好的混合状态的装置或方法即可。

接着, 将进行这种操作而获得的分散体(F)混合到环氧树脂(A)中。可以容易地实现这种混合, 不需采用特别的装置或方法, 按公知的方法实施即可。例如可以按将环氧树脂溶解在有机溶剂中时使用的方法和条件进行实施。但是, 在这一系列的操作中, 橡胶状聚合物粒子(B)不能发生不可逆的凝聚, 在混合到环氧树脂(A)中前后橡胶状聚合物粒子(B)要保持良好的分散状态。在本发明的优选实施方案中, 橡胶状聚合物粒子(B)在混合到环氧树脂(A)中的前后要保持基本上呈初级粒子而独立分散的状态。

而且, 通过从分散体(F)及环氧树脂(A)组成的混合物中除去以有机介质(C)及(D)为主体的挥发性成分, 可以使橡胶状聚合物粒子(B)在环氧树脂(A)中保持良好的分散状态, 同时可获得预期的环氧树脂组合物。作为除去挥发性成分的方法, 可采用公知的方法。例如可以列举将该混合物加入槽内加热而在常压或减压下馏去挥发性成分的间歇式方法、在槽内使该混合物与干燥气体进行接触的方法、采用薄膜式蒸发器的连续式方法、使用配备有脱挥发分装置的挤出机或连续式搅拌罐的方法等, 但并不局限于此。除去挥发性成分时的温度及所需时间等条件可以在环氧树脂(A)不发生反应、不损害品质的范围内进行适当选择。

另外, 根据可以通过本发明获得的环氧树脂组合物的最终使用形态, 可以不除去有机介质(C)及(D), 而在含有这些溶剂的情况下

进行使用，在这种情况下，橡胶状聚合物粒子（B）同样不发生凝聚，对于环氧树脂（A）溶解在残留的有机介质（C）及（D）的混合有机介质中而形成的溶液，也可以获得良好分散的状态。根据该环氧树脂组合物的使用目的，残留于该环氧树脂组合物中的有机介质（C）及（D）的量可以在不产生问题的范围内适当选择。

还有，作为本发明的其它特征，可以容易地除去在橡胶状聚合物粒子（B）胶乳的制造中通常使用的乳化剂等环氧树脂（A）使用时可能产生有害影响的夹杂物成分。作为本发明的更优选实施方案，在将所获得的分散体（F）与环氧树脂（A）进行混合之前，进行一次以上的水洗，从而通过萃取到水层从分散体（F）中降低或除去上述的夹杂物成分。在必须更高度地除去夹杂物的情况下，也可以在获得由橡胶状聚合物粒子（B）及有机介质（C）进行接触混合而形成的混合物（E）后，和使有机介质（D）与混合物（E）进行接触混合之前，用水至少洗涤混合物（E）一次以上。

由于对水的部分溶解性会根据有机溶剂（C）的种类发生变化，对有机层及水层的分离产生影响，需要在不损害本发明效果的范围内设定有机介质（C）与橡胶状聚合物粒子（B）混合的温度。另外，可以通过利用这种性质，适当地设定温度，使有机层与水层的分离达到优选状态。

因此，就本发明而言，在将橡胶状聚合物粒子（B）混合分散到环氧树脂（A）中时，不是将橡胶状聚合物粒子（B）作为凝固物分离，而是作为稳定地分散在有机介质中而形成的分散体（F）进行有效提取，从而不需要强力的机械搅拌等，可以在使橡胶状聚合物粒子（B）保持良好分散状态的情况下分散到环氧树脂（A）中。另外，与已有方法相比，还显著地抑制了从环氧树脂（A）及橡胶状聚合物粒子（B）的混合物应分离的水分量，从制造效率方面来看也是有利的。而且，操作时不需要添加有可能成为夹杂物成分的水溶性电解质等，可以容易地降低或除去添加到橡胶状聚合物粒子（B）中的乳化剂、离子性化合物、水溶性化合物等夹杂物成分。

按上述的本发明方法制造的环氧树脂组合物对于涂料、涂布剂、飞机部件或运动用品、结构材料等的纤维或填料增强复合材料、粘结剂、固着材料、半导体密封剂及电路基板等电子材料等的环氧树脂通常应用的各种用途，例如使所使用的环氧树脂的一部分或全部为本发明的组合物，可以进行广泛地使用，能够获得在环氧树脂组合物以及固化物中的橡胶状聚合物粒子(B)的分散状态稳定性优异、且夹杂物少的优异固化成型物。

【实施例】

通过实施例对本发明进行具体地说明，但本发明并不局限于此。还有，在未指明的情况下，实施例及比较例中的“份”表示“重量份”，“%”表示“重量%”。

简写分别表示下述物质。

MEK: 甲乙酮

MIBK: 甲基异丁基酮

以下，首先对本实施例中记载的分析测定方法进行说明。

[1] 水层中所含的橡胶状聚合物粒子(B)成分的定量

从按照实施例及比较例所记载的方法排出的水层中取出一部分，在 120℃ 下进行充分干燥，对所得到的残渣中甲醇不溶成分的量进行定量，将其作为水层中所含的橡胶状聚合物粒子(B)的成分量。

[2] 橡胶状聚合物粒子(B)在环氧树脂(A)中的分散状态

将实施例及比较例中分别获得的环氧树脂组合物进行固化，形成固化物，采用超薄切片法在透过型电子显微镜(TEM)下观察该固化物，对橡胶状聚合物粒子(B)的分散状态进行判断。

[2-1] 环氧树脂组合物的固化

将由实施例及比较例分别获得的环氧树脂组合物 25g 与相同的环氧树脂(Epicote 821) 75g 进行混合，然后搅拌混入作为固化剂的哌啶(东京化成工业(株)制造) 6g。在真空干燥器内静置该混合物，首先在氮气氛围下，然后在 60℃ 下减压 10 分钟，进行脱泡。将该混

合物注入 $100 \times 150 \times 3\text{mm}$ 的模具中，然后在 120°C 下保持 16 小时进行固化，形成固化成型物。

[2-1] 使用透过型电子显微镜观察橡胶状聚合物粒子 (B) 的分散状态

将获得的成型物的一部分切下，用氧化锶对橡胶状聚合物粒子 (B) 进行染色，然后切成薄片，用透过型电子显微镜 (日本电子 (株) 制，JEM-1200EX) 在 4 万倍下进行观察，将采用以下方法算出的粒子分散率 (%) 作为指标，对环氧树脂固化物中的橡胶状聚合物粒子 (B) 的分散状态进行判定。

良好：粒子分散率为 90% 以上。

不良：粒子分散率不到 90%。

[2-3] 粒子分散率的计算

在获得的 TEM 照片上，随机选择四个边长 5cm 的正方形区域，找出橡胶状聚合物粒子 (B) 的总个数 B_0 、3 个以上接触的橡胶状聚合物粒子 (B) 的个数 B_1 (还有，当某个橡胶状聚合物粒子 (B) 与 n 个接触时，将个数计为 n)，用下式计算出来。

$$\text{粒子分散率 (\%)} = (1 - (B_1/B_0)) \times 100$$

[3] 残留的乳化剂量

对于残留的乳化剂量，用下述分析方法测定与环氧树脂 (A) 混合前的分散体 (F) 中所残留的乳化剂量，将以橡胶状聚合物粒子 (B) 聚合时使用的乳化剂总量为 100 重量% 时的比例 (重量%) 作为数值，将其作为指标。

[3-1] 样品的预处理

在下述实施例所记载的方法中，从与环氧树脂 (A) 混合前的分散体 (F) 中取出 5ml，干固后，与 50ml 的乙醇一起放入烧杯内，搅拌 10 分钟，将上清液作为亚甲基蓝法的分析试样。

[3-2] 亚甲基蓝法

在分流漏斗中加入水 30ml、碱性硼酸钠溶液 10ml、亚甲基蓝溶液

(0.025%的水溶液) 5ml。添加氯仿 20ml 并振荡 3~5 分钟, 分离除去氯仿层。反复进行氯仿层的添加和除去操作, 直至氯仿层不再着色。然后, 添加用稀硫酸(2.9%的水溶液) 3ml 和氯仿 20ml 调配的试样 2ml, 振荡 3~5 分钟后, 使用分光光度计测定((株)岛津制作所制造, 分光光度计 UV-2200) 氯仿层在波长 650nm 的吸收, 以确定与环氧树脂(A)混合前的分散体(F)中所残留的乳化剂量。还有, 碱性硼酸钠溶液是通过在十水合四硼酸钠的 1.9%水溶液 500ml 中加入 0.4%的氢氧化钠溶液 500ml 进行混合而制成的。

[4] 环氧值

按照 JIS K-7236 测定按实施例 1 中记载的方法获得的环氧树脂组合物的环氧值。

以下对本发明的强化环氧树脂组合物的制造例进行说明。

<制造例 1> 橡胶状聚合物粒子(B) 胶乳的制造

在 100L 耐压聚合器中加入水 200 份、磷酸三钾 0.03 份、磷酸二氢钾 0.25 份、乙二胺四醋酸 0.002 份、硫酸亚铁 0.001 份及十二烷基苯磺酸钠 1.5 份, 一边搅拌一边用氮气充分置换而除去氧, 然后向体系中加入丁二烯 75 份及苯乙烯 25 份, 升温至 45℃。加入蒽烷过氧化氢 0.015 份, 接着加入甲醛化次硫酸钠 0.04 份, 开始聚合。在聚合开始后的第 4 小时加入蒽烷过氧化氢 0.01 份、乙二胺四乙酸 0.0015 份及硫酸亚铁 0.001 份。于聚合的第 10 小时在减压下脱挥发分而除去残留的单体, 结束聚合。聚合转化率为 98%, 所获得的苯乙烯-丁二烯橡胶胶乳的平均粒径为 0.1 μm。

在 3L 的玻璃容器内加入上述的橡胶胶乳 1300g (含有苯乙烯·丁二烯橡胶粒子 420g, 含有相对于橡胶固体成分为 1.5 重量%的乳化剂十二烷基苯磺酸钠。)和纯水 440g, 一边进行氮气置换一边在 70℃下搅拌。加入偶氮二异丁腈(AIBN) 1.2g, 然后在 3 小时内连续添加苯乙烯 54g、甲基丙烯酸甲酯 72g、丙烯腈 36g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 18g 的混合物, 进行接枝聚合。添加完成后, 再搅拌 2 小时并结束反应, 得到橡胶状聚合物粒子(B)的胶乳。聚合转化率为 99.5%。得到

的胶乳直接使用。

<实施例 1>

改性环氧组合物的制备

在保持为 25℃ 的 3L 玻璃容器中放入作为有机介质 (C) 成分的甲乙酮 (以下称为 MEK: 25℃ 下的水溶解度为 11 重量%) 500g, 加入由制造例 1 获得的橡胶状聚合物粒子 (B) 的水性胶乳 420g, 并进行搅拌。一边搅拌得到的橡胶状聚合物粒子 (B) 和有机介质 (C) 的混合物 (E), 一边添加作为有机介质 (D) 的甲基异丁基酮 (以下称为 MIBK: 25℃ 下的水溶解度为 2 重量%) 450g。观察水从混合有机介质层的分离。添加 MIBK 后, 加入水 210g 并进行搅拌。停止搅拌并静置 30 分钟, 然后排出水层, 分离出分散体 (F)。排出的水层为 460g。分离出的水层中未发现橡胶状聚合物粒子 (B)。

接着, 将得到的分散体 (F) 与环氧树脂 (A) (Japan Epoxy Resin Co., Ltd. 制造, Epicote 828) 340g 进行混合, 然后在 80℃ 下用 4 小时减压馏去挥发分, 得到橡胶状聚合物粒子 (B) 分散于环氧树脂 (A) 中的环氧树脂组合物。分散体 (F) 与环氧树脂 (A) 的混合采用振荡混合, 完全不需要强力的机械搅拌 (高剪切下的搅拌)。

对由该环氧树脂组合物得到的固化物中的橡胶状聚合物粒子 (B) 的分散状态进行观察的结果是, 橡胶状聚合物粒子 (B) 未发生凝聚, 形成了均匀分散。另外, 环氧值 (EEW) 为 245g/eq。

<比较例 1-1>

在保持为 25℃ 的 3L 玻璃容器中放入作为有机介质 (C) 的甲乙酮 (MEK) 500g, 加入由制造例 1 获得的橡胶状聚合物粒子 (B) 的水性胶乳 420g, 并进行搅拌。一边搅拌所获得的混合物 (E), 一边再添加甲乙酮 450g。添加 MEK 后, 加入水 210g 并进行搅拌。停止搅拌并静置 30 分钟。与实施例 1 不同, 可以观察到几乎不形成水层, 有机介质层发生了乳化, 呈现含有大量水的状态。可以判断与对应的实施例 1 相比水的分离效果差。

进行与实施例 1 相同的操作，尝试将橡胶状聚合物粒子 (B) 混合在环氧树脂 (A) 中以得到环氧树脂组合物，但大量水分未除去而残留在环氧树脂中，不能得到实施例 1 那样的目标的环氧树脂组合物。

<比较例 1-2>

在保持为 25℃ 的 3L 玻璃容器中放入作为有机介质 (C) 的甲乙酮 (MEK) 500g，加入由制造例 1 获得的橡胶状聚合物粒子 (B) 的水性胶乳 420g，并进行搅拌。在获得的混合物 (E) 中加入水 210g 并进行搅拌。停止搅拌并静置 30 分钟。可以观察到几乎不形成水层，有机介质层发生了乳化，呈现含有大量水的状态。可以判断与对应的实施例 1 相比水的分离效果差。

<比较例 1-3>

在保持为 25℃ 的 3L 玻璃容器中放入作为有机介质 (C) 的甲乙酮 (MEK) 500g，加入由制造例 1 获得的橡胶状聚合物粒子 (B) 的水性胶乳 420g，并进行搅拌。停止搅拌并将所获得的混合物 (E) 放置 12 小时。混合物 (E) 发生了乳化，几乎未出现水的分离，未形成水层。

【表 1】

	实施例 1	比较例 1-1	比较例 1-2	比较例 1-3
有机溶剂 (C)	MEK	MEK	MEK	MEK
水相对于有机溶剂 (C) 的溶解度	11%	11%	11%	11%
(C) 投入量	500g	500g	500g	500g
(B) 投入量	420g	420g	420g	420g
水添加量	-	-	-	-
有机溶剂 (D)	MIBK	MEK	-	-
水相对于有机溶剂 (D) 的溶解度	2%	11%	-	-
(D) 添加量	450g	450g	-	-
对分散体 (F) 的水洗次数<添加水量>	1 <210g>	1 <210g>	1 <210g>	无
静置后的水分离性	良好	不良	不良	不良
水层中橡胶状聚合物粒子 (B) 的含量	未检出	-	-	-
环氧树脂组合物的固化物中橡胶状聚合物粒子 (B) 的分散状态	良好	-	-	-

<实施例 2>

在保持为 25℃ 的 1L 混合罐中，放入作为有机介质 (C) 的甲乙酮 (MEK) 306g 及甲基异丁基酮 (MIBK) 34g 的混合溶剂 (25℃ 下水相对于混合溶剂的溶解度为 10 重量%)，一边用三层桨叶的搅拌叶片进行搅拌，一边混入橡胶状聚合物粒子 (B) 的水性胶乳 252g。加入水 126g，进行搅拌。一边搅拌所得到的混合物 (E)，一边添加作为有机介质 (D) 的 MIBK 340g。停止搅拌并静置 30 分钟，然后排出水层，分离出分散体 (F)。在排出的水层中未发现橡胶状聚合物粒子 (B)，橡胶状聚合物粒子 (B) 完全萃取到了有机介质层中。

以与实施例 1 相同的方式，将得到的分散体 (F) 与环氧树脂 (Epicote 828) 204g 进行混合，减压馏去挥发分，得到环氧树脂组合物。

对由该环氧树脂组合物得到的固化物中的橡胶状聚合物粒子 (B) 的分散状态进行观察的结果是，橡胶状聚合物粒子 (B) 未发生凝聚，形成了均匀的分散。另外，分散体 (F) 中的残留乳化剂量相对于在橡胶状聚合物粒子 (B) 的胶乳制造时所添加的乳化剂量为 49 重量%。

<比较例 2-1>

在保持为 25℃ 的 1L 混合罐中，加入作为有机介质的甲基异丁基酮 (25℃ 下水的溶解度为 2.0 重量%) 340g，一边用三层桨叶的搅拌叶片进行搅拌，一边混入制造例 1 得到的橡胶状聚合物粒子 (B) 的水性胶乳 252g。在其中加入水 126g 并进行搅拌。搅拌停止后，可确认 MIBK 层与水层的分离，MIBK 层中不存在橡胶状聚合物粒子 (B)，MIBK 层中未萃取出橡胶状聚合物粒子 (B)。

<比较例 2-2>

在保持为 25℃ 的 1L 混合罐中，加入丙酮 (水溶性溶剂，可与水进行任意比例的相互溶解，即 25℃ 下水的溶解度为 ∞) 340g，一边用三层桨叶的搅拌叶片进行搅拌，一边加入由制造例 1 得到的橡胶状聚合物粒子 (B) 的水性胶乳 252g。橡胶状聚合物粒子 (B) 发生凝固，出现大量的大凝固物块，搅拌困难。

<实施例 3>

在保持为 25℃ 的 1L 混合罐中，放入作为有机介质 (C) 的甲乙酮 288g 和甲基异丁基酮 52g 的混合溶剂 (25℃ 下水相对于混合溶剂的溶解度为 9.2 重量%)，一边用三层桨叶的搅拌叶片进行搅拌，一边混入由制造例 1 得到的橡胶状聚合物粒子 (B) 的水性胶乳 252g。加入水 126g 并进行搅拌。一边搅拌所得到的混合物 (E)，一边添加作为容器介质 (D) 的 MIBK 340g。停止搅拌并静置 30 分钟，然后排出水层，得到分散体 (F)。水层中的橡胶状聚合物粒子 (B) 的含量为 1.2 重量%。

【表 2】

	实施例 2	比较例 2-1	比较例 2-2	实施例 3
有机溶剂 (C)	MEK (90) MIBK (10)	MIBK	丙酮	MEK (84.7) MIBK (15.3)
水相对于有机溶剂 (C) 的溶解度	10%	2.0%	∞	9.2%
(C) 投入量	340g	340g	340g	500g
(B) 投入量	252g	252g	252g	420g
水添加量	126g	126g	-	126g
有机溶剂 (D)	MIBK	-	-	MIBK
水相对于有机溶剂 (D) 的溶解度	2%	-	-	2%
(D) 添加量	340g	-	-	340g
对分散体 (F) 的水洗次数<添加水量>	无	无	无	无
静置后的水分离性	良好	良好	不良 (B)凝固而不能搅拌	良好
水层中橡胶状聚合物粒子 (B) 的含量	未检出	100 重量%	-	1.2 重量%
分散体 (F) 中残留的乳化剂量	49%	-	-	-
环氧树脂组合物的固化物中橡胶状聚合物粒子 (B) 的分散状态	良好	-	-	-

<实施例 4>

室温下,在 1L 玻璃容器中,添加作为有机介质(C)的甲乙酮(MEK) 365g (25℃下水的溶解度为 11 重量%),一边搅拌,一边混入由制造例 1 得到的橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳 252g。在得到的混合物(E)中添加作为有机介质(D)的甲基异丁基酮(MIBK) 400g 并进行搅拌。添加水 252g 并进行搅拌。停止搅拌并静置 30 分钟,然后排出水层,分离出分散体(F)。此时的水层中不含橡胶状聚合物粒子(B)。再在分散体(F)中添加水 400g 并进行混合。静置 60 分钟,排出水层,得到分散体(F)。此时的水层中也不含橡胶状聚合物粒子(B)。

以与实施例 1 相同的方式,将得到的分散体(F)与环氧树脂(Epicote 828) 204g 进行混合,减压馏去挥发分,得到环氧树脂组合物。

对由上述环氧树脂组合物得到的固化物中的橡胶状聚合物粒子(B)的分散状态进行观察的结果是,橡胶状聚合物粒子(B)未发生凝聚,形成了均匀的分散。另外,分散体(F)中的残留乳化剂量相对于胶乳中添加的乳化剂量为 26 重量%。

<实施例 5>

在保持为 25℃的 1L 混合罐中添加甲乙酮(MEK) 340g,一边用三层桨叶的搅拌叶片进行搅拌,一边混入由制造例 1 得到的橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳 252g,然后停止搅拌。添加水 126g 并进行搅拌。一边在得到的混合物(E)中添加作为有机介质(D)的甲基异丁基酮 400g 一边进行搅拌。停止搅拌并静置 30 分钟,然后排出水层,得到分散体(F)。此时的水层中不含橡胶状聚合物粒子(B)。再在分散体(F)中添加水 400g 并进行混合。静置 60 分钟后,排出水层,分离出分散体(F)。此时的水层中也不含橡胶状聚合物粒子(B)。

以与实施例 1 相同的方式,将得到的分散体(F)与环氧树脂(Epicote 828) 204g 进行混合,减压馏去挥发分,得到环氧树脂组合物。

对由上述环氧树脂组合物得到的固化物中的橡胶状聚合物粒子

(B)的分散状态进行观察的结果是,橡胶状聚合物粒子(B)未发生凝聚,形成了均匀的分散。另外,分散体(F)中的残留乳化剂量相对于在橡胶状聚合物粒子(B)的胶乳制造时所添加的乳化剂量为32重量%。

<实施例 6>

在保持为25℃的1L混合罐中添加作为有机介质(C)的甲乙酮(MEK)340g,一边用三层桨叶的搅拌叶片进行搅拌,一边混入由制造例1得到的橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳252g,然后停止搅拌。添加水126g并进行搅拌。一边在得到的混合物(E)中添加作为有机介质(D)的甲基异丁基酮(MIBK)400g一边进行搅拌。静置30分钟后,排出水层,分离出分散体(F)。此时的水层中不含橡胶状聚合物粒子(B)。再在分散体(F)中添加水250g并进行搅拌,静置30分钟后,排出水层,分离出分散体(F),此时的水层中也不含橡胶状聚合物粒子(B)。再添加水250g并进行搅拌,静置30分钟后,排出水层,得到分散体(F)。此时的水层中也不含橡胶状聚合物粒子(B)。

以与实施例1相同的方式,将得到的分散体(F)与环氧树脂(Epicote 828)204g进行混合,减压馏去挥发分,得到环氧树脂组合物。

对由上述环氧树脂组合物得到的固化物中的橡胶状聚合物粒子(B)的分散状态进行观察的结果是,橡胶状聚合物粒子(B)未发生凝聚,均匀地以初级粒子分散。另外,分散体(F)中的残留乳化剂量相对于在橡胶状聚合物粒子(B)的胶乳制造时添加的乳化剂量为10重量%。环氧值(EEW)为248g/eq.。

<实施例 7>

在保持为25℃的1L混合罐中添加甲乙酮(MEK)340g,一边用三层桨叶的搅拌叶片进行搅拌,一边混入由制造例1得到的橡胶状聚合物粒子(B)的水性胶乳252g,然后停止搅拌。添加水126g并进行搅拌。一边在得到的有机层(E)中添加作为(D)成分的乙酸乙酯(25℃下水的溶解度为3.4重量%)400g一边进行搅拌。静置30分钟后,

排出水层，分离出分散体（F）。此时的水层中不含橡胶状聚合物粒子（B）。将分散体（F）静置 30 分钟后，排出水层，分离出分散体（F）。此时的水层中也不含橡胶状聚合物粒子（B）。

以与实施例 1 相同的方式，将得到的分散体（F）与环氧树脂（Epicote 828）204g 进行混合，减压馏去挥发分，得到环氧树脂组合物。

对由上述环氧树脂组合物得到的固化物中的橡胶状聚合物粒子（B）的分散状态进行观察的结果是，橡胶状聚合物粒子（B）未发生凝聚，均匀地以初级粒子分散。另外，分散体（F）中的残留乳化剂量相对于在橡胶状聚合物粒子（B）的胶乳制造时添加的乳化剂量为 32 重量%。

【表 3】

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
有机溶剂（C）	MEK	MEK	MEK	MEK
水相对于有机溶剂（C）的溶解度	11%	11%	11%	11%
（C）投入量	340g	340g	340g	340g
（B）投入量	252g	252g	252g	252g
水添加量	-	126g	126g	126g
有机溶剂（D）	MIBK	MIBK	MIBK	乙酸乙酯
水相对于有机溶剂（D）的溶解度	2%	2%	2%	3.4%
对分散体（F）的水洗次数<添加水量>	2 <252g/400g>	1 <252g>	2 <252g/252g >	1 <252g>
静置后的（F）与水层的分离性	良好	良好	良好	良好
水层中橡胶状聚合物粒子（B）的含量	未检出	未检出	未检出	未检出
分散体（F）中的残存乳化剂量	26%	32%	10%	32%
环氧树脂组合物的固化物中橡胶状聚合物粒子（B）的分散状态	良好	良好	良好	良好

工业实用性

通过使用本发明的制造方法，可以简便而有效地制造橡胶状聚合物粒子(B)分散状态良好、夹杂物少和品质优异的橡胶改性环氧树脂组合物。