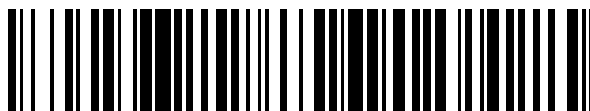


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 471**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

C09D 7/65 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2017 E 17159145 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3369788**

54 Título: **Composiciones de resina termoendurecible curable con propiedades mecánicas mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2019

73 Titular/es:

**RÖHM GMBH (100.0%)
Dolivostrasse 17
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**FRUTH, ANDREA;
RICHTER, RALF;
DÖSSEL, LUKAS FRIEDRICH;
HASSKERL, THOMAS;
SCHNABEL, MICHAEL y
KLIEM, PATRICK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 733 471 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

Composiciones de resina termoendurecible curable con propiedades mecánicas mejoradas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a partículas poliméricas para su uso como modificadores de impacto en resinas termoendurecibles, en particular resinas epoxi, y un proceso para la preparación de las mismas.

En su aspecto adicional, la presente invención se refiere a composiciones de resina termoendurecible curada, por ejemplo materiales compuestos, que comprenden resinas termoendurecibles y partículas poliméricas de la presente invención, y a artículos formados a partir de dichas composiciones de resina termoendurecible curada.

Estado de la técnica

10 Se conocen las resinas termoendurecibles no modificadas, en particular las resinas epoxi, por ser altamente frágiles. Como consecuencia, un componente que comprende dichas resinas se puede dañar fácilmente por un impacto mecánico. En estas circunstancias, se forman fácilmente fisuras y una rápida propagación de fisuras dentro del material puede conducir a un fallo completo del componente. Esto plantea un riesgo de seguridad considerable en muchas aplicaciones que normalmente emplean materiales compuestos basados en resina termoendurecible, en particular en aviación.

15 Para mejorar las propiedades mecánicas de las resinas termoendurecibles no modificadas, algunas veces se mezclan con cauchos líquidos. Un ejemplo de dichos cauchos son cauchos de copolímero de polibutadieno terminado funcional con el nombre comercial Hypro™ de CVC Emerald Performance Materials. Desafortunadamente, cuando se combinan cauchos líquidos con resinas epoxi, la fase rica en epoxi del material resultante llega a plastificarse por el caucho líquido disuelto, que es desventajoso para las propiedades de alta temperatura del material. Además, el uso de cauchos líquidos frecuentemente conduce a un aumento significativo de la viscosidad de la composición, que no se desea para muchas aplicaciones.

20 En las dos últimas décadas se han desarrollado varias partículas de núcleo-envoltura para su uso como modificadores del impacto en resinas epoxi. Un artículo por Lin et al. (Journal of Applied Polymer Science, Vol. 69, 1998, pp. 2069-2078 y 2313-2322) proporciona una visión general sobre dichas partículas de núcleo-envoltura. Sin embargo, la mayoría de las partículas de núcleo-envoltura comercialmente disponibles solo tienen una compatibilidad limitada con las resinas epoxi. Cuando se mezclan con una resina epoxi, estas partículas frecuentemente tienden a formar aglomerados grumosos y algunas veces incluso forman porciones pegajosas sin mezclar. Como consecuencia, el material compuesto resultante solo tiene propiedades mecánicas mediocres y, en particular, una mala resistencia al impacto.

25 Además, la adición de las partículas poliméricas del estado de la técnica frecuentemente conduce a un aumento significativo de la viscosidad de la composición resultante, que hace que sea inadecuada para una variedad de aplicaciones. Un motivo común para dicho aumento de viscosidad es la difusión de los componentes de la resina epoxi en las partículas de núcleo-envoltura y, como consecuencia, el hinchamiento de las partículas poliméricas. Puesto que ya tiene lugar este hinchamiento si la concentración de las partículas poliméricas en la resina termoendurecible es de tan solo 10 a 20 % en peso, no es posible la preparación de composiciones más concentradas (por ejemplo, las que tienen 30 a 35 % en peso de partículas poliméricas).

30 Finalmente, cuando se almacena una composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas del estado de la técnica, pueden tener lugar separaciones de fases y flotación de las partículas poliméricas. En otros casos, dependiendo de la densidad de la resina termoendurecible, pueden precipitar las partículas poliméricas.

35 Además, frecuentemente tiene lugar una posterior aglomeración de las partículas poliméricas. La redispersión de dichas partículas poliméricas precipitadas en la composición de resina termoendurecible curable normalmente requiere un equipo especializado y no se puede realizar por el cliente final o, en muchos casos, no es posible en absoluto, aunque la concentración de las partículas poliméricas en la resina termoendurecible sea de tan solo 10 % en peso y se aplican altas fuerzas de cizallamiento.

Además, la composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas puede algunas veces formar sistemas de tipo caucho altamente viscosos que son difíciles de manipular.

40 En los últimos años, ha sido un enfoque común mejorar la compatibilidad de las partículas poliméricas con la resina termoendurecible incorporando grupos reactivos en la capa externa de dichas partículas. Por ejemplo, el documento de patente EP 2 189 502 A1 describe partículas poliméricas que comprenden unidades repetidas derivadas de metacrilato de glicidilo (GMA) en la capa externa y así portadoras de grupos epoxi sin reaccionar. Aunque los materiales compuestos resultantes tienen buenas propiedades mecánicas, el uso de las partículas correspondientes tiene varias desventajas. Puesto que GMA es carcinogénico, su manipulación durante la preparación de dichas partículas presenta un riesgo considerable para la salud para el personal laboral. Además, e incluso lo que es más

importante, se sabe que es difícil el aislamiento de las partículas poliméricas que comprenden unidades repetidas derivadas de GMA en la capa externa, debido a que estas partículas tienen una alta tendencia a formar aglomerados no dispersables, si se aíslan en un estado seco. Las solicitudes de patente US 2010/0099800 A1, EP 2 189 502 A1, EP 3 056 540 A1 y EP 2 662 414 A1 enseñan que esta aglomeración no deseada se puede prevenir usando un proceso, en el que una dispersión acuosa de partículas poliméricas se concentra usando una pluralidad de etapas de dilución/concentración con disolventes orgánicos parcialmente miscibles en agua tales como metiletilcetona o metilisobutilcetona. En la etapa final, la dispersión de partículas en dicho disolvente se combina con una resina termoendurecible y el disolvente se retira mediante destilación. Este proceso requiere mucho trabajo, consume una cantidad considerable de disolventes orgánicos, y crea una gran cantidad de residuo de disolvente. Esto convierte el proceso en desventajoso desde los puntos de vista económico y medioambiental.

Objeto de la invención

En vista de los inconvenientes anteriores, ha sido un objeto de la presente invención desarrollar novedosas partículas poliméricas para su uso en resinas termoendurecibles, en particular resinas epoxi.

Estas partículas poliméricas deben tener, idealmente, las siguientes características:

- Una baja tendencia a formar aglomerados no dispersables tras el aislamiento a gran escala; y
- Una alta dispersabilidad en una resina termoendurecible.

En una mezcla con una resina termoendurecible, las partículas poliméricas deben tener

- Un bajo aumento de viscosidad de la composición de partículas poliméricas en comparación con la resina termoendurecible sin modificar.

Finalmente, después del curado, la composición de resina termoendurecible curada resultante debe mostrar

- Excelentes propiedades mecánicas, en particular, alta resistencia al impacto; y
- Buenas propiedades a alta temperatura, en particular una alta temperatura de transición vítrea Tg y una alta temperatura de deflexión térmica (HDT).

Además, ha sido un objeto de la presente invención desarrollar un proceso a escala industrial para la fabricación de las partículas poliméricas correspondientes, composiciones de resina termoendurecible curable que comprenden dichas partículas y las composiciones de resina termoendurecible curada resultantes. Para minimizar los riesgos para la salud para el personal laboral, se debe evitar cualquier uso de materiales carcinogénicos tales como GMA. Además, el proceso debe ser ventajoso desde los puntos de vista económico y medioambiental.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, los inventores encontraron que los problemas anteriormente definidos pueden ser satisfactoriamente resueltos por la presente invención. La presente invención se basa en el hallazgo de que se puede mejorar significativamente la dispersabilidad de partículas poliméricas en una resina termoendurecible si la capa externa de partículas poliméricas se obtiene por polimerización en emulsión en presencia de un monómero de reticulación y un agente de transferencia de cadenas.

Sin desear quedar ligado a teoría, los solicitantes creen que en estas condiciones la incorporación de un agente de transferencia de cadenas en la formulación de la capa externa reticulada de las partículas poliméricas tiene un efecto ventajoso sobre la dispersabilidad de las partículas poliméricas resultantes en la resina termoendurecible y, como consecuencia, mejora las propiedades mecánicas de la composición de resina termoendurecible curada resultante. En particular, cuando el agente de transferencia de cadenas tiene al menos una funcionalidad tiol, los residuos del agente de transferencia de cadenas se llegan a incorporar en la cadena polimérica en crecimiento como unidades de terminación. Parece que las propiedades ventajosas de las partículas poliméricas resultantes son una consecuencia directa de las interacciones entre los constituyentes de la matriz de resina termoendurecible y estas unidades de terminación.

Además, el agente de transferencia de cadenas ajusta la longitud media de cadena de las cadenas poliméricas reticuladas en la capa externa de las partículas poliméricas. Esto mejora adicionalmente la dispersabilidad de las partículas poliméricas en la matriz de resina termoendurecible y, como resultado, mejora las propiedades mecánicas de la composición de resina termoendurecible curada resultante.

Es esencial que durante la formación de la capa externa de partículas poliméricas esté presente al menos un agente de reticulación y al menos un agente de transferencia de cadenas. Este resultado es sorprendente debido a que se conoce que la presencia de un agente de reticulación aumenta el peso molecular de los polímeros resultantes, mientras que los agentes de transferencia de cadenas normalmente se usan para el fin opuesto, concretamente para

reducir el peso molecular de las cadenas poliméricas en crecimiento. Por tanto, es poco común el uso simultáneo de un agente de transferencia de cadenas en combinación con un agente de reticulación.

Por tanto, en un aspecto, la presente invención se refiere a una partícula polimérica que tiene un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm y que comprende:

5 una capa externa que comprende un polímero reticulado A; y

al menos una primera capa interna que comprende un polímero reticulado B distinto del polímero reticulado A,

en donde el polímero reticulado A es obtenible por polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas.

10 En su aspecto adicional, la presente invención se refiere a un concentrado de resina termoendurecible que comprende partículas poliméricas como se ha descrito anteriormente. Dicho concentrado se puede almacenar convenientemente durante un largo tiempo y mezclar con una resina termoendurecible por el cliente para preparar una composición de resina termoendurecible curable.

En aún un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas como se ha descrito anteriormente.

Finalmente, un aspecto adicional de la presente invención es una composición de resina termoendurecible curada, por ejemplo un material de material compuesto o un adhesivo o un recubrimiento que comprende partículas poliméricas como se ha descrito anteriormente. Esta composición de resina termoendurecible curada es obtenible curando la composición de resina termoendurecible curable de la presente invención.

20 Aún, aspectos adicionales de la presente invención se refieren a procesos de preparación de partículas poliméricas, del concentrado de resina termoendurecible, de la composición de resina termoendurecible curable y de la composición de resina termoendurecible curada.

En particular, en un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso de preparación de partículas poliméricas que tienen un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm y que comprenden al menos una primera

25 capa interna y una capa externa, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas:

(a) formar la primera capa interna que comprende un polímero reticulado B; y

(b) formar la capa externa de las partículas poliméricas que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B,

en donde la etapa (b) se lleva a cabo por polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas. La etapa (b) del proceso suministra partículas poliméricas en forma de una dispersión acuosa.

En su aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso de preparación de partículas poliméricas que tienen un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm en forma de un polvo y que comprenden al menos una

35 primera capa interna y una capa externa, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas:

(a) formar la primera capa interna que comprende un polímero reticulado B; y

(b) formar la capa externa de las partículas poliméricas que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B, por polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas; y

40 (c) aislar las partículas poliméricas en forma de un polvo de la dispersión acuosa obtenida en la etapa (b) por coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales.

Aún un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un proceso de preparación de una composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas dispersadas en una resina termoendurecible, en donde las partículas poliméricas tienen un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm y comprenden al menos una primera capa interna y una capa externa, y el proceso comprende al menos las siguientes etapas:

45

(a) formar la primera capa interna que comprende un polímero reticulado B;

(b) formar la capa externa que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B, en donde la etapa (b) se lleva a cabo por polimerización en emulsión de una mezcla que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y

50

un agente de transferencia de cadenas y las partículas poliméricas se obtienen en forma de una dispersión acuosa;

- (c) coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales de la dispersión acuosa obtenida en la etapa (b), en donde las partículas poliméricas se aíslan en forma de un polvo; y

- (d) dispersar el polvo obtenido en la etapa (c) en la resina termoendurecible.

Aún, un aspecto adicional de la presente invención está relacionado con un proceso de preparación de una composición de resina termoendurecible curada que comprende partículas poliméricas, en donde las partículas poliméricas tienen un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm y comprenden al menos una primera capa interna y una capa externa y el proceso comprende al menos las siguientes etapas:

- (a) formar la primera capa interna que comprende un polímero reticulado B;
- (b) formar la capa externa que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B, en donde la etapa (b) se lleva a cabo por polimerización en emulsión de una mezcla que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas y las partículas poliméricas se obtienen en forma de una dispersión acuosa;
- (c) coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales de la dispersión acuosa obtenida en la etapa (b), en donde las partículas poliméricas se aíslan en forma de un polvo;
- (d) dispersar el polvo obtenido en la etapa (c) en una resina termoendurecible; y
- (e) curar la dispersión de resina termoendurecible de la etapa (d), en donde se obtiene la composición de resina termoendurecible curada.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Partículas poliméricas

Las partículas poliméricas de la presente invención comprenden al menos una capa externa reticulada y una primera capa interna reticulada. Como se usa en el presente documento, el término "*capa externa*" se refiere a la capa más externa de la partícula polimérica, cuya superficie constituye la superficie externa de la partícula polimérica. El término "*primera capa interna*" se refiere a una capa localizada debajo de la capa externa.

Según la presente invención, la capa externa comprende un polímero A y la primera capa interna comprende un polímero B. La segunda capa interna, si está presente, y la tercera capa interna, si está presente, comprenden polímeros C y D, respectivamente.

Como será fácilmente apreciado por un experto, las partículas poliméricas de la presente invención pueden ser partículas de núcleo-envoltura, partículas de núcleo-envoltura-envoltura, partículas de núcleo-envoltura-envoltura-envoltura, etc. Según la presente invención, el uso de partículas de núcleo-envoltura es particularmente preferido. Las partículas de núcleo-envoltura consisten únicamente de una capa externa y una primera capa interna que forma el núcleo de la partícula. Las partículas de núcleo-envoltura normalmente comprenden una capa interna blanda y una capa externa dura.

En el caso de las partículas de núcleo-envoltura-envoltura, el término "*capa externa*" se refiere a la envoltura más externa de la partícula, y el término "*primera capa interna*" se refiere a una envoltura localizada entre el núcleo de la partícula y la envoltura más externa. La segunda capa interna forma el núcleo de la partícula. Dichas partículas tienen normalmente una segunda capa interna dura, una primera capa interna blanda y una capa externa dura.

Similarmente, en el caso de las partículas de núcleo-envoltura-envoltura-envoltura, el término "*capa externa*" se refiere a la envoltura más externa de la partícula, y el término "*primera capa interna*" se refiere a una envoltura localizada entre la envoltura más externa de la partícula y la segunda capa interna localizada justo por encima del núcleo. La tercera capa interna forma el núcleo de la partícula. Estas partículas consisten normalmente en una tercera capa interna, que comprende el polímero D, seguido por una segunda capa interna, que comprende el polímero C, seguido por una primera capa interna, que comprende el polímero B, y una capa externa, que comprende el polímero A.

Independientemente de la estructura de la partícula polimérica, es esencial que su diámetro medio varíe desde 300 nm hasta 1000 nm. El diámetro medio de partículas se puede determinar por un método conocido por un experto, por ejemplo por espectroscopía de correlación fotónica según la norma DIN ISO 13321. Dentro de este intervalo de tamaño, la dispersabilidad de la partícula polimérica en una resina termoendurecible aumenta normalmente al aumentar el diámetro medio. Por tanto, las partículas poliméricas que tienen un diámetro medio por

debajo de 300 nm frecuentemente muestran una dispersabilidad insuficiente en una resina termoendurecible. Por otra parte, las propiedades mecánicas de la composición de resina termoendurecible curada con partículas poliméricas que tienen un diámetro medio por encima de 1000 nm son solo moderadas. Además, los inventores encontraron que se puede lograr un equilibrio incluso mejor entre la dispersabilidad en una resina termoendurecible y las propiedades de modificación del impacto cuando la partícula polimérica tiene un diámetro medio desde 320 nm hasta 700 nm, preferentemente desde 350 nm hasta 450 nm.

La dispersabilidad de las partículas poliméricas en una resina termoendurecible se puede evaluar visualmente o usando un microscopio, por ejemplo un microscopio óptico o un microscopio electrónico de transmisión. Las partículas poliméricas se pueden colorear por un reactivo oxidante tal como óxido de osmio u óxido de rutenio para mejorar su visibilidad. Por ejemplo, la evaluación de la dispersabilidad se puede llevar a cabo como se describe en el documento de patente EP 2 662 414 A1.

Según la presente invención, el polímero reticulado A que forma la capa externa es obtenible por polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas.

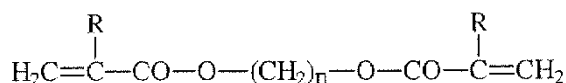
El término "*monómero (met)acrílico*", como se usan en el presente documento, se refieren no solo a metacrilatos, por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc., sino también a acrilatos, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc. y también a mezclas compuestas de estos dos monómeros. Normalmente, la mezcla de reacción para la preparación del polímero A comprende al menos un monómero metacrílico en combinación con al menos un monómero acrílico.

Los monómeros metacrílicos preferidos engloban metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de *sec*-butilo, metacrilato de *terc*-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 2-octilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de 2-metiloctilo, metacrilato de 2-*terc*-butilheptilo, metacrilato de 3-isopropilheptilo, metacrilato de decilo, metacrilato de undecilo, metacrilato de 5-metilundecilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de 2-metildodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de 5-metiltridecilo, metacrilato de tetradecilo, metacrilato de pentadecilo, metacrilato de hexadecilo, metacrilato de 2-etilhexadecilo, metacrilato de heptadecilo, metacrilato de 5-isopropilheptadecilo, metacrilato de 5-etiloctadecilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de nonadecilo, metacrilato de eicosilo, metacrilatos de cicloalquilo, por ejemplo metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclohexilo (VISIOMER® c-HMA), metacrilato de 3-vinil-2-butilciclohexilo, metacrilato de cicloheptilo, metacrilato de ciclooctilo, metacrilato de bornilo y metacrilato de isobornilo (VISIOMER® Terra IBOMA) y metacrilatos aromáticos tales como metacrilatos de aralquilo, por ejemplo metacrilato de bencilo. Es particularmente preferido el uso de metacrilato de metilo y metacrilato de bencilo.

Los monómeros acrílicos preferidos engloban acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *sec*-butilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de 2-metiloctilo, acrilato de 2-*terc*-butilheptilo, acrilato de 3-isopropilheptilo, acrilato de decilo, acrilato de undecilo, acrilato de 5-metilundecilo, acrilato de dodecilo, acrilato de 2-metildodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de 5-metiltridecilo, acrilato de tetradecilo, acrilato de pentadecilo, acrilato de hexadecilo, acrilato de 2-etilhexadecilo, acrilato de heptadecilo, acrilato de 5-isopropilheptadecilo, acrilato de 5-etiloctadecilo, acrilato de octadecilo, acrilato de nonadecilo, acrilato de eicosilo, acrilatos de cicloalquilo, por ejemplo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 3-vinil-2-butilciclohexilo, acrilato de cicloheptilo, acrilato de ciclooctilo, acrilato de bornilo y acrilato de isobornilo. Es particularmente preferido el uso de acrilatos de alquilo C₁₋₈ tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de *n*-butilo.

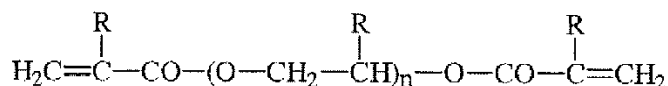
Los monómeros de reticulación A usados durante la formación del polímero reticulado A no están particularmente limitados, en tanto que se puedan copolimerizar con los monómeros (met)acrílicos de la mezcla de reacción y sean capaces de reticulación del polímero A. Estos incluyen en particular

(a) (met)acrilatos difuncionales, preferentemente los compuestos de la fórmula general:



donde R es hidrógeno o metilo y n es un número entero positivo superior o igual a 2, preferentemente desde 3 hasta 20, en particular di(met)acrilatos de propanodiol, de butanodiol, de hexanodiol, de octanodiol, de nonanodiol, de decanodiol y de eicosanodiol;

compuestos de la fórmula general:



donde R es hidrógeno o metilo y n es un número entero positivo desde 1 hasta 14, en particular di(met)acrilato de etilenglicol, de dietilenglicol, de trietilenglicol, de tetraetilenglicol, de dodecaetilenglicol, de tetradecaetilenglicol, de propilenglicol, de dipropilglicol y de tetradecapropilenglicol; di(met)acrilato de glicerol, 2,2'-bis[p-(γ -metacriloxi- β -hidroxipropoxi)fenilpropano] o bis-GMA, dimetacrilato de bisfenol A, di(met)acrilato de neopentilglicol, 2,2'-di(4-metacriloxipoli-etoxifenil)propano que tiene desde 2 hasta 10 grupos etoxi por molécula y 1,2-bis(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)butano; y

(b) (met)acrilatos tri- o polifuncionales, en particular tri(met)acrilatos de trimetilolpropano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

(c) monómeros de reticulación por injerto que tienen al menos dos dobles enlaces C-C de reactividad diferente, en particular metacrilato de alilo y acrilato de alilo;

(d) monómeros de reticulación aromáticos, en particular 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno.

Según la presente invención, el monómero de reticulación A es preferentemente un monómero de reticulación por injerto que tiene al menos dos dobles enlaces C-C de reactividad diferente, por ejemplo metacrilato de alilo y acrilato de alilo, siendo particularmente preferido el metacrilato de alilo.

Como iniciador de la polimerización, se puede emplear un iniciador convencional para la polimerización en emulsión. Los iniciadores orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de *tert*-butilo o hidroperóxido de cumeno. Los iniciadores inorgánicos adecuados son peróxido de hidrógeno y sales de metal alcalino y de amonio de ácido peroxodisulfúrico, especialmente peroxodisulfato de sodio y peroxodisulfato de potasio. Dichos iniciadores se pueden usar individualmente o como una mezcla. Los precursores se pueden usar tanto individualmente como en una mezcla. Se usan preferentemente en una cantidad de 0,05 % en peso a 3,0 % en peso, basado en el peso total de los monómeros. Por ejemplo, se puede usar ventajosamente para este fin hidroperóxido de *tert*-butilo.

Se da preferencia a sistemas de oxidación-reducción, por ejemplo compuestos de 0,01 % en peso a 0,05 % en peso de hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de *tert*-butilo y 0,05 % en peso a 0,15 % en peso de un agente reductor tal como Rongalit®, basado en el peso total de los monómeros.

Según la presente invención, es esencial que al menos un agente de transferencia de cadenas esté presente durante la formación de la capa externa de la partícula. La elección del agente de transferencia de cadenas no está particularmente limitada, en tanto que dicho agente de transferencia de cadenas se consuma durante la polimerización en emulsión y se llegue a incorporar en el polímero reticulado A. En una realización particularmente preferida, el agente de transferencia de cadenas tiene al menos una funcionalidad tiol. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadenas adecuados son ácido tioglicólico, tetratioglicolato de pentaeritritol, 2-mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, o un alquil C₁₋₂₀-tiol tal como *n*-dodeciltiol o *tert*-dodeciltiol. Mostró ser particularmente ventajoso el uso de *n*-dodeciltiol.

El agente de transferencia de cadenas se usa generalmente en cantidades de 0,05 % en peso a 5,0 % en peso, basado en el peso total del polímero reticulado A en las partículas poliméricas, preferentemente en cantidades de 0,1 % en peso a 2,0 % en peso, y más preferentemente en cantidades de 0,15 % en peso a 1,0 % en peso, todavía incluso más preferentemente desde 0,2 % en peso hasta 0,5 % en peso, todavía más preferentemente desde 0,2 % en peso hasta 0,4 % en peso (véase, por ejemplo, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen" [Compuestos acrílicos y metacrílicos], Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Métodos de química orgánica], Vol. XIV/1. p. 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, pp. 29611, J. Wiley, New York, 1978). Puesto que los monómeros presentes en la mezcla de reacción durante la formación de la capa externa se llegan a incorporar sustancialmente cuantitativamente en el polímero reticulado A, el peso total del polímero reticulado A en las partículas poliméricas es igual al peso total de los monómeros presentes en la mezcla de reacción durante la formación de la capa externa.

Según la presente invención, la capa externa de la partícula polimérica comprende un polímero reticulado A y la primera capa interna de la partícula polimérica comprende un polímero reticulado B. Sin embargo, se prefiere que la capa externa de la partícula polimérica consista sustancialmente en el polímero reticulado A y la primera capa interna de la partícula polimérica consista sustancialmente en el polímero reticulado B.

Además, los inventores encontraron que la dispersabilidad de las partículas poliméricas de núcleo-envoltura en la resina termoendurecible es particularmente alta cuando la partícula polimérica comprende

desde 50,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 60,0 % en peso hasta 80,0 % en peso, más preferentemente desde 65,0 % en peso hasta 75,0 % en peso del polímero reticulado B; y

desde 50,0 % en peso hasta 10,0 % en peso, preferentemente desde 40,0 % en peso hasta 20,0 % en peso, más preferentemente desde 35,0 % en peso hasta 25,0 % en peso del polímero reticulado A, basado en el peso de la partícula polimérica.

La composición de la capa externa de la partícula polimérica tiene un efecto particularmente fuerte sobre la dispersabilidad en la resina termoendurecible y, como resultado, sobre las propiedades mecánicas de la composición de resina termoendurecible curada correspondiente.

- 5 En una realización preferida, se ha observado un rendimiento particularmente bueno de las partículas poliméricas en términos de alta dispersabilidad en una resina termoendurecible y comportamiento ventajoso durante el aislamiento cuando el polímero reticulado A comprende unidades repetidas derivadas de

desde 55,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 70,0 % en peso hasta 85,0 % en peso, más preferentemente desde 75,0 % en peso hasta 83,0 % en peso de al menos un metacrilato de alquilo C₁₋₈;

- 10 desde 34,0 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 29,0 % en peso hasta 13,0 % en peso, más preferentemente desde 25,0 % en peso hasta 16,0 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C₁₋₈;

desde 0,1 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 0,5 % en peso hasta 3,0 % en peso, más preferentemente desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso del monómero de reticulación A, basado en el peso del polímero reticulado A; y, opcionalmente,

- 15 desde 0,0 % en peso hasta 10,0 % en peso, preferentemente desde 0,0 % en peso a 5,0 % en peso de al menos una unidad repetida adicional distinta de (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈.

Las unidades repetidas adicionales distintas de (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈ no están particularmente limitadas y se pueden seleccionar de unidades repetidas derivadas de anhídrido maleico, opcionalmente estirenos sustituidos, dienos tales como butadieno, etc. Por ejemplo, las unidades repetidas adicionales pueden ser unidades estirénicas repetidas de la fórmula general (I)



- 20 donde cada uno de los sustituyentes R¹ a R⁵, independientemente de los otros, es hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo alqueno C₂₋₆ y el sustituyente R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

En una realización particularmente preferida, el polímero reticulado A comprende unidades repetidas derivadas

- 25 desde 65,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 70,0 % en peso hasta 85,0 % en peso, más preferentemente desde 75,0 % en peso hasta 82,0 % en peso de al menos un metacrilato de alquilo C₁₋₈;

desde 34,0 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 28,0 % en peso hasta 13,0 % en peso, más preferentemente desde 25,0 % en peso hasta 17,0 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C₁₋₈; y

- 30 desde 0,1 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 0,5 % en peso hasta 3,0 % en peso, más preferentemente desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso del monómero de reticulación A, basado en el peso del polímero reticulado A.

Por ejemplo, en una realización incluso más preferida, se logra una combinación ventajosa de una excelente procesabilidad y buena dispersabilidad en las resinas termoendurecibles y un bajo aumento de la viscosidad cuando el polímero reticulado A puede comprender unidades repetidas derivadas de

- 35 desde 75,0 % en peso hasta 80,0 % en peso de metacrilato de metilo;

desde 23,0 % en peso hasta 17,0 % en peso de acrilato de etilo; y

desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso de metacrilato de alilo, basado en el peso del polímero reticulado A.

En aún una realización preferida adicional, se ha observado un buen rendimiento de las partículas poliméricas para la siguiente composición del polímero reticulado A:

- 40 desde 45,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 60,0 % en peso hasta 85,0 % en peso, más preferentemente desde 62,0 % en peso hasta 80,0 % en peso de al menos un metacrilato de aralquilo, por ejemplo metacrilato de bencilo;

desde 44,0 % en peso hasta 9,0 % en peso, preferentemente desde 38,0 % en peso hasta 23,0 % en peso, más preferentemente desde 38,0 % en peso hasta 25,0 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C₁₋₈;

desde 0,1 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 0,5 % en peso hasta 3,0 % en peso, más preferentemente desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso del monómero de reticulación A, basado en el peso del polímero reticulado A; y, opcionalmente,

desde 0,0 % en peso hasta 10,0 % en peso, preferentemente desde 0 % en peso hasta 5,0 % en peso de al menos una unidad repetida adicional distinta de (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈.

Las unidades repetidas adicionales distintas de (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈ no están particularmente limitadas y se pueden seleccionar de unidades repetidas derivadas de anhídrido maleico, opcionalmente estirenos sustituidos, dienos tales como butadieno, etc. Por ejemplo, las unidades repetidas adicionales pueden ser unidades estirénicas repetidas de la fórmula general (I)



donde cada uno de los sustituyentes R¹ a R⁵, independientemente del otro, es hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo alqueno C₂₋₆ y el sustituyente R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

En una realización particularmente preferida, el polímero reticulado A comprende unidades repetidas derivadas

desde 55,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 60,0 % en peso hasta 85,0 % en peso, más preferentemente desde 65,0 % en peso hasta 80,0 % en peso de al menos un metacrilato de aralquilo, por ejemplo metacrilato de bencilo;

desde 44,0 % en peso hasta 9,0 % en peso, preferentemente desde 39,0 % en peso hasta 23,0 % en peso, más preferentemente desde 35,0 % en peso hasta 16,0 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C₁₋₈; y

desde 0,1 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 0,5 % en peso hasta 3,0 % en peso, más preferentemente desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso del monómero de reticulación A, basado en el peso del polímero reticulado A.

Por ejemplo, en una realización particularmente preferida, el polímero reticulado A puede comprender unidades repetidas derivadas de

desde 65,0 % en peso hasta 70,0 % en peso de metacrilato de bencilo;

desde 33,0 % en peso hasta 27,0 % en peso de acrilato de butilo; y

desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso de metacrilato de alilo, basado en el peso del polímero reticulado A.

Preferentemente, el polímero reticulado A está sustancialmente libre de unidades monoméricas capaces de reaccionar con la resina termoendurecible. En particular, el polímero reticulado A comprende ventajosamente menos de 5,0 % en peso, más preferentemente menos de 1,0 % en peso, incluso más preferentemente menos de 0,1 % en peso de unidades monoméricas que tienen una funcionalidad epoxi.

La composición del polímero reticulado B que forma la primera capa interna de las partículas poliméricas también tiene un fuerte impacto sobre el comportamiento de las partículas en la resina termoendurecible y sobre las propiedades mecánicas de la composición de resina termoendurecible curada resultante. Los inventores encontraron que para un rendimiento óptimo, el polímero reticulado B comprende preferentemente unidades repetidas derivadas de

al menos 60,0 % en peso, más preferentemente al menos 70,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos 80,0 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C₁₋₈; y

0,1 % en peso a 10,0 % en peso de un monómero de reticulación B, basado en el peso del polímero reticulado B.

La elección del monómero de reticulación B no está particularmente limitada y se pueden usar para este fin los compuestos mencionados en el contexto del monómero de reticulación A. En algunas realizaciones, el monómero de

reticulación A puede ser idéntico al monómero de reticulación B. Por ejemplo, se puede emplear ventajosamente metacrilato de alilo como monómero de reticulación A y monómero de reticulación B.

Para evitar la aglomeración preliminar de partículas poliméricas durante el aislamiento y con el fin de mejorar la dispersabilidad en la resina termoendurecible, la composición de la capa externa de la partícula polimérica se selecciona ventajosamente de tal forma que el polímero reticulado A tenga una temperatura de transición vítrea T_g desde 50 °C hasta 120 °C, preferentemente desde 60 °C hasta 110 °C. En aún una realización preferida adicional, el polímero reticulado A tiene una temperatura de transición vítrea T_g desde -10 °C hasta 50 °C, preferentemente desde 5 °C hasta 30 °C.

Además, para lograr una resistencia al impacto particularmente alta de la composición de resina termoendurecible curada resultante, la composición de la primera capa interna de la partícula polimérica se elige ventajosamente de tal forma que el polímero reticulado B tenga una temperatura de transición vítrea T_g desde -80 °C hasta -20 °C, preferentemente desde -65 °C hasta -30 °C.

Como será fácilmente apreciado por un experto, la temperatura de transición vítrea T_g de un polímero se puede determinar de una manera conocida por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las mediciones de DSC se pueden realizar, por ejemplo, por un instrumento DSC 822e obtenible de Mettler-Toledo AG según la norma DIN EN ISO 11357. Para este fin, se realizan dos ciclos dentro del intervalo entre -80 °C y 150 °C. La tasa de calentamiento / enfriamiento es preferentemente 10 °C/min. La temperatura de transición vítrea T_g se puede calcular normalmente usando una técnica de mitad de la altura en la región de transición.

Alternativamente, por ejemplo, si no es posible una medición de DSC, la temperatura de transición vítrea T_g también se puede calcular aproximadamente por adelantado por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{gn}}$$

donde x_n es la fracción másica (% en peso/100) del monómero n y T_{gn} es la temperatura de transición vítrea en kelvin del homopolímero del monómero n. El experto en la técnica puede encontrar indicadores útiles adicionales en Polymer Handbook 2ª Edición, J. Wiley & Sons, New York (1975), que da valores de T_g para los homopolímeros más comunes.

Como resultado de un grado de reticulación relativamente alto de polímeros en la capa externa y en la primera capa interna, las partículas de la presente invención tienen una porción soluble en acetona relativamente baja. Normalmente, la porción soluble en acetona de las partículas es no superior a 10 % en peso, más preferentemente no superior a 5 % en peso, incluso más preferentemente, no superior a 2 % en peso. El término "*porción soluble en acetona*", como se usa en el presente documento, se refiere al % en peso disuelto obtenido después de que una cantidad dada de partículas poliméricas en forma de un polvo se disuelva en acetona a 50 veces en masa en condiciones de reflujo durante 6 horas a 70 °C. La porción soluble en acetona de las partículas poliméricas se puede medir mediante un procedimiento descrito en, por ejemplo, el documento de patente EP 2 796 482 A1.

Proceso para la preparación de partículas poliméricas

La preparación de las partículas poliméricas en forma de una dispersión acuosa se puede llevar a cabo por polimerización en emulsión sembrada según un procedimiento normalmente empleado para la preparación de partículas modificadoras del impacto. Dichos procedimientos se describen, entre otros, en el documento de patente WO 2016/046043.

La polimerización en emulsión se puede iniciar por un iniciador de la polimerización como se ha descrito anteriormente. El iniciador de la polimerización se puede cargar o dosificar inicialmente. Además, también es posible cargar inicialmente una porción del iniciador de la polimerización y dosificar el resto.

La mezcla reactiva se puede estabilizar por medio de emulsionantes y/o coloides protectores. Se da preferencia a la estabilización por medio de emulsionantes, para obtener una baja viscosidad de la dispersión, en donde es incluso preferible el uso de emulsionantes aniónicos y/o no iónicos. Normalmente, se cargan inicialmente 90,00 a 99,99 partes en peso de agua y 0,01 a 10,00 partes en peso de emulsionante, donde las proporciones en peso establecidas suman 100,00 partes en peso.

La cantidad total de emulsionante es preferentemente desde 0,1 % en peso hasta 5 % en peso, especialmente desde 0,5 % en peso hasta 3 % en peso, basado en el peso total de los monómeros. Los emulsionantes aniónicos y/o emulsionantes no iónicos o sus mezclas particularmente adecuados son especialmente:

- alquilsulfatos, preferentemente los que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo, alquil y alquilaril éter sulfatos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo y 1 a 50 unidades de óxido de etileno;

• sulfonatos, preferentemente alquilsulfonatos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo, alquilarilsulfonatos que tienen 8 a 18, preferentemente 14 a 17 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo, ésteres y monoésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes o alquifenoles monohidroxilados que tienen 4 a 15 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo; estos alcoholes o alquifenoles puede estar opcionalmente etoxilados con 1 a 40 unidades de óxido de etileno;

• ésteres fosfóricos parciales y las sales de metal alcalino y de amonio de los mismos, preferentemente alquil y alquilarilfosfatos que tienen 8 a 20 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo o alquilarilo y 1 a 5 unidades de óxido de etileno;

• éteres de alquil poliglicol, preferentemente que tienen 8 a 20 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno;

• éteres de alquilarilpoliglicol, preferentemente que tienen 8 a 20 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo o alquilarilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno;

• copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, preferentemente copolímeros de bloque, que tienen favorablemente 8 a 40 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

En una realización de la invención, la polimerización en emulsión se realiza en presencia de emulsionantes aniónicos seleccionados del grupo que consiste en sulfonatos de parafina, alquilsulfosuccinatos y parafinas alcoxiladas y sulfonatadas. Un ejemplo de los mismos son mezclas de emulsionante aniónico y emulsionante no iónico. Se ha encontrado que son mezclas muy particularmente útiles las de un éster o monoéster de ácido sulfosuccínico con alcoholes o alquifenoles monohidroxilados que tienen 4 a 15 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo como emulsionante aniónico y un éter de alquilpoliglicol, preferentemente que tiene 8 a 20 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno, como emulsionante no iónico en una relación de peso de 8 : 1 a 1 : 8.

Opcionalmente, los emulsionantes también se pueden usar en una mezcla de reacción con coloides protectores. Los coloides protectores adecuados incluyen poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, polivinilpirrolidonas, carboxilmetil-, metil-, hidroxietil- e hidroxipropil-celulosa, almidones, proteínas, poli(ácido (met)acrílico), poli(met)acrilamida, poli(ácidos vinilsulfónicos), sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftaleno-formaldehído, copolímeros de estireno-ácido maleico y vinil éter-ácido maleico. Si se usan coloides protectores, preferentemente se usan en una cantidad de desde 0,01 % en peso hasta 1,0 % en peso, basado en el peso total de los monómeros. Los coloides protectores se pueden cargar o dosificar inicialmente antes del comienzo de la polimerización.

Preferentemente, la polimerización empieza calentando la mezcla de reacción hasta la temperatura de polimerización y dosificando el iniciador, preferentemente en disolución acuosa. Las adiciones dosificadas de emulsionante y monómeros se pueden realizar por separado o como una mezcla. En el caso de adición dosificada de mezclas de emulsionante y monómero, el procedimiento es premezclar el emulsionante y el monómero en una mezcladora conectada aguas arriba del reactor de polimerización. Preferentemente, el resto de emulsionante y el resto de monómero que no se han cargado inicialmente se dosifican por separado después de que haya empezado la polimerización.

Además, es particularmente ventajoso para los fines de la presente invención que la carga inicial contenga lo que se denomina un "*látex de siembra*", preferentemente obtenible polimerizando (met)acrilatos de alquilo. Se da preferencia a cargar inicialmente una emulsión acuosa que contiene un látex de siembra. En una realización preferida, se carga inicialmente un látex de siembra que tiene un diámetro medio de partículas en el intervalo desde 8,0 nm hasta 40,0 nm.

La cantidad de látex de siembra se ajusta preferentemente a siguiente fórmula:

Cantidad de látex de siembra [g] = $1/(\text{radio del tamaño de partículas objetivo [nm]} / \text{radio del látex de siembra [nm]})^3$ x cantidad de monómeros [g]

El tamaño de partículas se puede medir usando el tamaño de partículas basado en el principio de espectroscopía de correlación fotónica en agua a temperatura ambiente (23 °C). Por ejemplo, se puede usar para este fin un instrumento obtenible de Beckman Coulter con el nombre comercial N5 Submicron Particle Size Analyzer.

Se añaden al látex de siembra los constituyentes de monómero del núcleo actual, preferentemente en condiciones tales que se evite la formación de nuevas partículas. De esta forma, el polímero formado en la primera etapa de proceso se deposita en forma de una envoltura alrededor del látex de siembra. Análogamente, los constituyentes de monómero del primer material de envoltura se añaden al polímero en emulsión en condiciones tales que se evite la formación de nuevas partículas. De esta forma, el polímero formado en la segunda etapa se deposita en forma de una envoltura alrededor del núcleo existente. Este procedimiento se debe repetir correspondientemente para cada envoltura adicional.

En una realización preferida adicional de la presente invención, las partículas poliméricas según la invención se obtienen por un proceso de polimerización en emulsión en el que, en vez del látex de siembra, se cargan inicialmente sulfonatos de *sec*-alquilo $C_{14/17}$ en forma emulsionada. La estructura de núcleo-envoltura o núcleo-envoltura-envoltura se obtiene análogamente al procedimiento anteriormente descrito por adición y polimerización escalonadas de los monómeros correspondientes evitando la formación de nuevas partículas. Más detalles del proceso de polimerización se pueden encontrar en la técnica en las memorias descriptivas de patente tales como DE 3343766, DE 3210891, DE 2850105, DE 2742178 y DE 3701579.

Normalmente, la preparación de las partículas poliméricas se lleva a cabo de tal forma que la dispersión acuosa resultante tenga un contenido de sólidos desde 10 % en peso hasta 60 % en peso, preferentemente desde 20 % en peso hasta 50 % en peso, basado en el peso total de la dispersión acuosa. El contenido de sólidos de la dispersión acuosa se puede determinar por un analizador de la humedad comercialmente disponible tal como, por ejemplo, Sartorius MA45.

Métodos para el aislamiento de partículas poliméricas en forma de un polvo

Los métodos para el aislamiento de partículas poliméricas de la dispersión acuosa no están particularmente limitados y se puede usar cualquier método comúnmente usado, tal como coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales. Sin embargo, son particularmente adecuados para este fin los métodos de coagulación por congelación continua y semi-continua descritos en el documento de patente WO 2015/074883. El término "*coagulación por congelación continua*", como se usa en el presente documento, se refiere a un proceso con un flujo másico continuo. Un proceso de "*coagulación por congelación semi-continua*" es un proceso donde tienen lugar en sucesión las etapas de llenado, congelación y descarga.

El método de coagulación por congelación comprende preferentemente al menos las siguientes etapas:

- etapa de congelación;
- adición de agua y/o vapor de agua;
- etapa de descongelación; y
- etapa de sinterización.

Puesto que las partículas poliméricas de la presente invención tienen una excelente dispersabilidad, es decir, una tendencia inherentemente baja a aglomerarse, el uso del método de coagulación por congelación del documento de patente WO 2015/074883 da como resultado un polvo no pegajoso no aglomerado que puede ser fácilmente dispersado en un medio fluido tal como una resina termoendurecible. Sorprendentemente, no tiene lugar aglomeración de partículas, aunque el material se exponga a temperaturas de hasta 50 °C, preferentemente hasta 60 °C, incluso más preferentemente hasta 70 °C y particularmente preferentemente hasta 80 °C. Esto tiene lugar normalmente tras la adición de vapor de agua al material coagulado o durante la etapa de sinterización.

Preparación de un concentrado de resina termoendurecible

El concentrado de resina termoendurecible que comprende partículas poliméricas dispersadas en la resina termoendurecible se puede preparar mediante un procedimiento conocido en el estado de la técnica. Normalmente, dicho procedimiento comprende, consiste en, o consiste esencialmente en dispersar partículas poliméricas en forma de un polvo en una resina termoendurecible con una mezcladora de alto cizallamiento en una zona de dispersión en condiciones de dispersión en donde dicha zona de dispersión no contiene un disolvente y en donde dichas condiciones de dispersión comprenden una de temperatura de dispersión de 40 °C a 100 °C, un número de Reynolds superior a 10 y un tiempo de dispersión de desde 30 minutos hasta 300 minutos. El equipo usado para este fin es bien conocido por un experto y se puede emplear sustancialmente cualquier instrumento de dispersión, por ejemplo, ULTRA-TURRAX® o DISPERMAT® CV3, integrado en el sistema de dispersión a vacío CDS 1000.

La zona de dispersión se mantiene a las condiciones de dispersión durante el tiempo que sea necesario para lograr una dispersión uniforme de partículas individuales/discretas. En una realización, la zona de dispersión se mantiene a las condiciones de dispersión durante un tiempo en el intervalo de 30 minutos a 180 minutos. Ventajosamente, se puede aplicar un vacío para retirar cualquier aire atrapado.

Normalmente, el concentrado formado por este proceso contiene desde 5 % en peso hasta 45 % en peso de partículas poliméricas, preferentemente desde 10 % en peso hasta 40 % en peso, incluso más preferentemente desde 20 % en peso hasta 40 % en peso, basado en el peso del concentrado.

Las resinas termoendurecibles para su uso en la presente invención no están particularmente limitadas y se pueden seleccionar de resinas epoxi, resinas fenólicas de tipo resol y resinas fenólicas de tipo novolaca y resinas de éster vinílico. Sin embargo, se debe observar que las partículas poliméricas de la presente invención muestran un rendimiento particularmente bueno en términos de excelente dispersabilidad, baja viscosidad y excelentes propiedades mecánicas después del curado, cuando la resina termoendurecible es una resina epoxi.

Una resina de éster vinílico es normalmente un producto de reacción resinoso obtenible haciendo reaccionar un poliepóxido (tal como una resina epoxi) con un ácido monocarboxílico (tal como ácido (met)acrílico) que contiene doble enlace etilénicamente insaturado, tiene el mismo esqueleto que el poliepóxido en una cadena principal del mismo, y es curable debido a la presencia de dobles enlaces insaturados en una molécula de la misma. El esqueleto anteriormente mencionado es preferentemente uno o más tipos de esqueletos seleccionados del grupo que consiste en esqueletos de tipos de bisfenol A, bisfenol F, fenol-novolaca, cresol-novolaca, bisfenol A hidrogenado, bisfenol F hidrogenado, éster alifático, éter alifático y éster aromático desde los puntos de vistas de coste y manipulabilidad, y son incluso más preferibles esqueletos de tipo bisfenol A y fenol-novolaca.

Las resinas epoxi usadas en la presente invención pueden variar e incluyen resinas epoxi convencionales y comercialmente disponibles, que se pueden usar solas o en combinaciones de dos o más, que incluyen, por ejemplo, resinas novolaca y resinas epoxi modificadas con isocianato. En la elección de las resinas epoxi, no solo se deben considerar las propiedades del producto final, sino también la viscosidad y otras propiedades que pueden influir en el procesamiento de la composición que comprende partículas poliméricas.

El componente de resina epoxi puede ser cualquier tipo de resina epoxi útil en las composiciones de moldeo, que incluyen cualquier material que contenga uno o más grupos epoxi reactivos. Las resinas epoxi útiles en las realizaciones desveladas en el presente documento pueden incluir resinas epoxi mono-funcionales, resinas epoxi multi- o poli-funcionales, y sus combinaciones. Las resinas epoxi monoméricas y poliméricas pueden ser resinas epoxi alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas. Las resinas epoxi poliméricas incluyen polímeros lineales que tienen grupos epoxi terminales (por ejemplo, un diglicidil éter de un polioxialquilenglicol), unidades epoxi del esqueleto polimérico (por ejemplo, poliepóxido de polibutadieno) y polímeros que tienen grupos epoxi laterales. Los epóxidos pueden ser compuestos puros, pero generalmente son mezclas o compuestos que contienen uno, dos o más grupos epoxi por molécula. En una realización, la resina epoxi se prepara a partir de un compuesto que contiene halógeno. Normalmente, el halógeno es bromo. En algunas realizaciones, las resinas epoxi también pueden incluir grupos -OH reactivos, que pueden reaccionar a temperaturas más altas con anhídridos, ácidos orgánicos, aminoresinas, resinas fenólicas, o con grupos epoxi (cuando se catalizan) para resultar en reticulación adicional. En una realización, la resina epoxi se produce poniendo en contacto un glicidil éter con un compuesto de bisfenol, tal como, por ejemplo, bisfenol A o tetrabromobisfenol A para formar oligómeros terminados en epoxi. En otra realización, las resinas epoxi se pueden promover por reacción con isocianatos para formar oxazolidinonas. Las oxazolidinonas adecuadas incluyen toluenodiisocianato y metilendiisocianato (MDI o metilénbis(fenilenoisocianato)).

El concentrado de resina termoendurecible de la presente invención también se puede modificar mediante la adición de otros termoestables y termoplásticos. Los ejemplos de otros termoestables incluyen, pero no se limitan a, cianatos, triazinas, maleimidas, benzoxazinas, fenoles alilados y compuestos acetilénicos. Los ejemplos de termoplásticos incluyen poli(aril éteres) tales como poli(óxido de fenileno), poli(éter sulfonas), poli(éter imidas) y materiales relacionados.

En general, las resinas epoxi para su uso en la presente invención se pueden seleccionar de resinas glicidiladas, resinas cicloalifáticas, aceites epoxidados, etc. Las resinas glicidiladas son frecuentemente el producto de reacción de un glicidil éter, tal como epiclorhidrina, y un compuesto de bisfenol tal como bisfenol A, alquil C₄₋₂₈-glicidil éteres, ésteres alquil C₄₋₂₈- y alquénil-glicidílicos, glicidil éteres de alquil C₄₋₂₈-mono- y poli-fenol, poliglicidil éteres de fenoles polivalentes, tales como pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilmetano (o bisfenol F), 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano (o bisfenol A), 4,4'-dihidroxidifenilmetilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y tris(4-hidroxifenil)metano, poliglicidil éteres de los productos de cloración y bromación de los difenoles anteriormente mencionados, poliglicidil éteres de novolacas, poliglicidil éteres de difenoles obtenidos por éteres esterificantes de difenoles obtenidos por sales esterificantes de un ácido hidrocarboxílico aromático con un dihaloalcano o dihalógenodialquil éter, poliglicidil éteres de polifenoles obtenidos condensando fenoles y parafinas de halógeno de cadena larga que contienen al menos dos átomos de halógeno. Otros ejemplos de resinas epoxi útiles en las realizaciones desveladas en el presente documento incluyen diglicidil éter de bis-4,4'-(1-metiletiliden)fenol y diglicidil éter de (clorometil)epoxi bisfenol A.

En algunas realizaciones, la resina epoxi puede incluir resinas epoxi de tipo glicidil éter, de tipo glicidil éster, de tipo alicíclico, de tipo heterocíclico y halogenadas, etc. Los ejemplos no limitantes de resinas epoxi adecuadas pueden incluir además resina epoxi de cresol-novolaca, resina epoxi fenólica de novolaca, resina epoxi de bifenilo, resina epoxi de hidroquinona, resina epoxi de estilbena, y sus mezclas y combinaciones.

Los compuestos de poliepoxi adecuados pueden incluir diglicidil éter de resorcinol (1,3-bis-(2,3-epoxipropoxi)benceno), diglicidil éter de bisfenol A (2,2-bis(p-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano), triglicidil-p-aminofenol (4-(2,3-epoxipropoxi)-N,N-bis(2,3-epoxipropil)anilina), diglicidil éter de bromobisfenol A (2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)3-bromo-fenil)propano), diglicidil éter de bisfenol F (2,2-bis(p-(2,3-epoxipropoxi)fenil)metano), triglicidil éter de meta- y/o para-aminofenol (3-(2,3-epoxipropoxi)-N,N-bis(2,3-epoxipropil)anilina) y tetraglicidilmetilendianilina (N,N,N',N'-tetra(2,3-epoxipropil)-4,4'-diaminodifenilmetano), y mezclas de dos o más compuestos de poliepoxi. Una lista más exhaustiva de resinas epoxi útiles encontradas se puede encontrar en Lee, H. y Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, reeditado en 1982.

Otras resinas epoxi adecuadas incluyen compuestos de poliepoxi basados en aminas aromáticas y epiclorhidrina, tales como *N,N*-diglicidil-anilina, *N,N*-dimetil-*N,N*-diglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano, *N,N,N,N*-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano, *N*-diglicidil-4-aminofenil glicidil éter y bis-4-aminobenzoato de *N,N,N,N*-tetraglicidil-1,3-propileno. Las resinas epoxi también pueden incluir derivados de glicidilo de una o más de diaminas aromáticas, aminas monoprimeras aromáticas, aminofenoles, fenoles polihidroxilados, alcoholes polihidroxilados, o ácidos policarboxílicos.

Las resinas epoxi útiles incluyen, por ejemplo, poliglicidil éteres de polioles polihidroxilados, tales como etilenglicol, metilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol y 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, poliglicidil éteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos, tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, y ácido linoleico dimerizado, poliglicidil éteres de polifenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano y 1,5-dihidroxinaftaleno, resinas epoxi modificadas con restos de acrilato o uretano, resinas epoxi de glicidilamina y resinas novolaca.

Los compuestos de epoxi pueden ser epóxidos cicloalifáticos o alicíclicos. Los ejemplos de epóxidos cicloalifáticos incluyen diepóxidos de ésteres cicloalifáticos de ácidos dicarboxílicos tales como bis(3,4-epoxyciclohexilmetil)oxalato, bis(3,4-epoxyciclohexilmetil)adipato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, bis(3,4-epoxyciclohexilmetil)pimelato, diepóxido de vinilciclohexeno, diepóxido de limoneno, diepóxido de dicitlopentadieno, y similares. Otros diepóxidos adecuados de ésteres cicloalifáticos de ácidos dicarboxílicos se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 2.750.395.

Otros epóxidos cicloalifáticos incluyen carboxilatos de 3,4-epoxyciclohexilmetil-3,4-epoxyciclohexano tales como carboxilato de 3,4-epoxyciclohexilmetil-3,4-epoxyciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-1-metilciclohexil-metil-3,4-epoxi-1-metilciclohexano, carboxilato de 6-metil-3,4-epoxyciclohexilmetilmetil-6-metil-3,4-epoxyciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-2-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-2-metilciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-3-metilciclohexil-metil-3,4-epoxi-3-metilciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-5-metilciclohexil-metil-3,4-epoxi-5-metilciclohexano y similares. Otros carboxilatos de 3,4-epoxyciclohexilmetil-3,4-epoxyciclohexano adecuados se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 2.890.194.

Los materiales que contienen epoxi adicionales que son útiles incluyen los basados en monómeros de glicidil éter. Los ejemplos son di- o poliglicidil éteres de fenoles polihidroxilados obtenidos haciendo reaccionar un fenol polihidroxilado, tal como un compuesto de bisfenol con un exceso de clorhidrina tal como epiclorhidrina. Dichos fenoles polihidroxilados incluyen resorcinol, bis(4-hidroxifenil)metano (conocido como bisfenol F), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (conocido como bisfenol A), 2,2-bis(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)propano, 1,1,2,2-tetraquis(4'-hidroxi-fenil)etano o condensados de fenoles con formaldehído que se obtienen en condiciones ácidas tales como fenol-novolacas y cresol-novolacas. Los ejemplos de este tipo de resina epoxi se describen en la patente de EE.UU. N° 3.018.262. Otros ejemplos incluyen di- o poliglicidil éteres de alcoholes polihidroxilados tales como 1,4-butanodiol, o polialquilenglicoles tales como polipropilenglicol y di- o poliglicidil éteres de polioles cicloalifáticos tales como 2,2-bis(4-hidroxyciclohexil)propano. Otros ejemplos son resinas monofuncionales tales como cresilglicidil éter o butilglicidil éter. Otra clase de compuestos de epoxi son ésteres poliglicídicos y ésteres poli(beta-metilglicídicos) de ácidos carboxílicos polivalentes tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico o ácido hexahidroftálico. Una clase adicional de compuestos de epoxi son derivados de *N*-glicidilo de aminas, amidas y bases de nitrógeno heterocíclicas tales como *N,N*-diglicidil-anilina, *N,N*-diglicidil-toluidina, *N,N,N,N*-tetraglicidilbis(4-aminofenil)metano, triglicidilisocianurato, *N,N*-diglicidiletileurea, *N,N*-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína y *N,N*-diglicidil-5-isopropilhidantoína.

En una realización adicional, la resina epoxi se puede producir poniendo en contacto un glicidil éter con un compuesto de bisfenol y un poliisocianato, tal como toluenodiisocianato o "*metilendiisocianato*" (diisocianato de metilendianilina), para formar restos de oxazolidinona.

Los compuestos de epoxi que están fácilmente disponibles incluyen además óxido de octadecileno, diglicidil éter de bisfenol A; D.E.R.TM 331 (resina epoxi líquida de bisfenol A) y D.E.R.TM 332 (diglicidil éter de bisfenol A) disponible de The Dow Chemical Company, EE.UU., dióxido de vinilciclohexeno, carboxilato de 3,4-epoxyciclohexilmetil-3,4-epoxyciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexil-metil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, bis(2,3-epoxyciclopentil) éter, epoxi alifático modificado con polipropilenglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado, resina de silicona que contiene funcionalidad epoxi, resinas epoxi retardantes de la llama (tales como una resina epoxi de tipo bisfenol bromado disponible con los nombres comerciales D.E.R.TM 530, 538, 539, 560, 592 y 593, disponible de The Dow Chemical Company, EE.UU.), poliglicidil éter de fenol-formaldehído-novolaca (tales como los disponibles con los nombres comerciales D.E.N.TM 431, D.E.N.TM 438 y D.E.N.TM 439 disponibles de The Dow Chemical Company, EE.UU.) y diglicidil éter de resorcinol. Otros ejemplos incluyen D.E.R.TM 383, D.E.R.TM 6508, D.E.R.TM 661, D.E.R.TM 671, D.E.R.TM 664, D.E.R.TM 6510, EPONTM 820, EPONTM 821, EPONTM 826, EPONTM 828, y similares, y sus mezclas. Un ejemplo adicional de una resina epoxi adecuada es una resina producida a partir de bisfenol A y epiclorhidrina, por ejemplo una resina de la serie EpikoteTM 828 tal como EpikoteTM 828 LVEL. EpikoteTM 828 LVEL está comercialmente disponible de Hexion Inc., Columbus OH, EE.UU.

En una realización adicional, la resina termoendurecible puede ser una mezcla de resina (met)acrílica y resina epoxi, preferentemente una mezcla que contiene desde 5 hasta 95 % en peso de resina (met)acrílica y desde 95 hasta 5 % en peso de resina epoxi, más preferentemente desde 10 hasta 90 % en peso de resina (met)acrílica y desde 90 hasta 10 % en peso resina epoxi, incluso más preferentemente desde 20 hasta 80 % en peso de resina (met)acrílica y desde 80 hasta 20 % en peso resina epoxi, basado en el peso total de la resina.

Normalmente, la resina (met)acrílica comprende desde 50 % en peso hasta 100 % en peso de al menos un (met)acrilato monomérico, basado en el peso de la resina (met)acrílica. Los metacrilatos monoméricos de la resina (met)acrílica se pueden seleccionar de los monómeros acrílicos o monómeros metacrílicos enumerados anteriormente.

Composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas

Normalmente, la composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas se prepara a partir de un concentrado de resina termoendurecible como se ha descrito anteriormente diluyéndolo con una cantidad adicional de una resina termoendurecible y, opcionalmente, añadiendo componentes adicionales de la composición de resina termoendurecible curable. La resina termoendurecible añadida al concentrado de resina termoendurecible puede ser o puede no ser la misma resina que las resinas termoendurecibles ya presentes en el concentrado.

Alternativamente, la composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas se puede obtener directamente dispersando las partículas poliméricas en una resina termoendurecible como se ha descrito anteriormente para el concentrado de resina termoendurecible.

Normalmente, la composición termoendurecible curable se prepara de tal forma que comprende desde 2 % en peso hasta 30 % en peso, más preferentemente desde 5 % en peso hasta 20 % en peso, incluso más preferentemente desde 5 % en peso hasta 15 % en peso de partículas poliméricas, basado en el peso total de la composición de resina termoendurecible curable. Esta cantidad de partículas poliméricas es suficiente para proporcionar una mejora significativa de las propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto de las composiciones de resina termoendurecible curada resultantes, en comparación con el material sin modificar.

La composición de resina termoendurecible curable de la presente invención tiene una viscosidad relativamente baja y se puede emplear ventajosamente en una variedad de aplicaciones tales como materiales compuestos reforzados con fibra, adhesivos estructurales y recubrimientos. Normalmente, la viscosidad de la composición de resina termoendurecible curable no es superior a 5000 mPa*s, más preferentemente no superior a 3000 mPa*s, incluso más preferentemente no superior a 2000 mPa*s, todavía más preferentemente no superior a 1000 mPa*s, medida a 52 ± 1 °C según la norma ISO 2884.

La medición de viscosidad se lleva a cabo inmediatamente después de la preparación de la composición de resina termoendurecible curable. Para la medición, un instrumento tal como se midió la viscosidad de estas composiciones usando un reómetro Haake Mars I (Thermo Scientific). Las mediciones se hacen en oscilación (1,0 %, 1 Hz) usando una geometría de placa a placa (diámetro de placa 35 mm). La medición tiene lugar en un modo dinámico en el intervalo desde 20 °C hasta 120 °C con una velocidad de calentamiento de 1 K/min. La viscosidad respectiva es el mínimo de viscosidad η en función f de temperatura T ($\eta = f(T)$).

En particular, el hinchamiento de las partículas poliméricas de la presente invención en la composición de resina termoendurecible curable es sorprendentemente bajo. El aumento del diámetro medio de las partículas poliméricas normalmente es no superior a 70 %, preferentemente no superior a 60 %, incluso más preferentemente no superior a 50 %, incluso más preferentemente no superior a 40 %, incluso más preferentemente no superior a 30 %, aún incluso más preferentemente no superior a 20 %, particularmente preferentemente no superior a 10 % después de un almacenamiento de 24 horas a 23 °C en resina epoxi EPIKOTE 828 LEVEL.

Composición de resina termoendurecible curada que comprende partículas poliméricas

La composición de resina termoendurecible curada que comprende partículas poliméricas se pueden obtener a partir de la composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas por un procedimiento de curado conocido en el estado de la técnica.

Para este fin, la composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas se mezcla con un agente de curado y, opcionalmente, componentes adicionales y se trata térmicamente. Generalmente, las composiciones de resina termoendurecible curable se pueden curar térmicamente con o sin un catalizador. Por ejemplo, el curado térmico se puede completar en múltiples etapas, con la primera etapa a una temperatura inferior a 120 °C durante al menos 1 hora.

La composición de resina termoendurecible curable se puede procesar según cualquier tecnología de procesamiento adecuada, tal como bobinado de filamento, pultrusión, moldeo por transferencia de resina, moldeo por transferencia de resina asistido con vacío y material preimpregnado. Si el producto final es un adhesivo o un recubrimiento, la resina termoendurecible es parte del adhesivo o el recubrimiento junto con un endurecedor que se tiene que mezclar

con la resina y componentes adicionales. El adhesivo o recubrimiento se puede aplicar sobre los sustratos y luego curar térmicamente en un elemento fijo de las partes a unir o recubrir.

Se puede usar sustancialmente cualquier agente de curado epoxi adecuado en la etapa de curado. Los ejemplos de agentes de curado de epoxi que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, aminas alifáticas, aminas alifáticas modificadas, aminas cicloalifáticas, aminas cicloalifáticas modificadas, amidoaminas, poliamida, aminas terciarias, aminas aromáticas, anhídridos, tioles, amidinas cíclicas, isocianatos, ésteres de cianato, y similares. Los agentes de curado adecuados incluyen bis(4-aminociclohexil)metano (AMICURE® PACM), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), aminoetilpiperazina (AEP), isoforondiamina (IPDA), 1,2-diaminociclohexano (DACH), 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA), 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), m-fenilendiamina (MPD), dietiltoluenodiamina (DETDA), *meta*-xilenodiamina (MXDA), bis(aminometilciclohexano), diciandiamida, anhídrido ftálico (PA), anhídrido tetrahidroftálico (THPA), anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA), anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA), anhídrido hexahidroftálico (HHPA), anhídrido metílico Nadic (NMA), dianhídrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA), anhídrido tetracloroftálico (TCPA), y similares, y sus mezclas.

Los agentes de curado adecuados adicionales están comercialmente disponibles con la marca registrada VESTAMIN® de Evonik Resource Efficiency GmbH, Marl. Como ejemplos de dichos agentes de curado se pueden mencionar VESTAMIN® IPD (isoforondiamina) y VESTAMIN® TMD (trimetilhexametilendiamina).

Las propiedades mecánicas de las composiciones de resina termoendurecible curada de la presente invención son significativamente mejores que las propiedades de los materiales correspondientes sin modificar. En particular, las composiciones de resina termoendurecible curada de la presente invención tienen una resistencia al impacto particularmente alta. La tenacidad a la fractura K_{IC} de la composición de resina termoendurecible curada de la presente invención normalmente no es inferior a $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, más preferentemente no es inferior a $0,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, incluso más preferentemente no es inferior a $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ y particularmente preferentemente no es inferior a $0,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. La tenacidad a la fractura se puede medir usando una máquina de ensayo de tracción de Zwick Roell BT1-FR2.5TH.D14 según la norma DIN ISO 13586.

El espécimen para una medición de K_{IC} se puede entallar usando, por ejemplo, un molino CNC.

Como posibilidad adicional para la medición de la tenacidad a la fractura K_{IC} se puede mencionar un procedimiento descrito en la siguiente publicación:

Uhlig, C., Kahle, O., Wieneke, B., Bauer, "Optical crack tracing - A new method for the automatic determination of fracture toughness for crack initiation and propagation" en Michel, B.; Winkler, T.; Werner, M.; Fecht, H.-J.; Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration -IZM-, Berlin; Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung e.V. -DVM-, Berlin: MicroMat 2000. Proceedings 3rd International Conference and Exhibition Micro Materials: April 17 - 19, 2000, Berlin, Germany Dresden: ddp Goldenbogen, 2000 ISBN: 3-932434-15-3, páginas 618-629.

La composición de resina termoendurecible curada de la presente invención se puede usar ventajosamente para materiales compuestos avanzados, electrónica, recubrimientos y adhesivos estructurales. Los ejemplos de materiales compuestos avanzados incluyen, pero no se limitan a, materiales compuestos aeroespaciales, materiales compuestos automotivos, materiales compuestos para aplicaciones de energía eólica y materiales compuestos útiles en las industrias del deporte y la recreación. Las aplicaciones electrónicas típicas incluyen, pero no se limitan a, adhesivos electrónicos, laminados eléctricos y encapsulaciones eléctricas.

En resumen, la materia de la presente invención se puede resumir del siguiente modo:

(1) Proceso para la preparación de partículas poliméricas que tienen un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm y que comprenden al menos una primera capa interna y una capa externa, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas:

(a) formar la primera capa interna que comprende un polímero reticulado B; y

(b) formar la capa externa de las partículas poliméricas que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B,

en donde la etapa (b) se lleva a cabo por polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas y las partículas poliméricas se obtienen en la etapa (b) en forma de una dispersión acuosa.

(2) Proceso para la preparación de las partículas poliméricas según (1), en donde el proceso comprende además una etapa (c), en la que la dispersión acuosa obtenida en la etapa (b) se somete a coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales para dar las partículas poliméricas en forma de un polvo.

- (3) Proceso para la preparación de un concentrado de resina termoendurecible o una composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas dispersadas en una resina termoendurecible, en donde las partículas poliméricas tienen un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm y comprenden al menos una primera capa interna y una capa externa, y el proceso comprende al menos las siguientes etapas:
- 5 (a) formar una primera capa interna que comprende un polímero reticulado B;
- (b) formar una capa externa que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B, en donde la etapa (b) se lleva a cabo por polimerización en emulsión de una mezcla que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas y las partículas poliméricas se obtienen en forma de una dispersión acuosa;
- 10 (c) coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales de la dispersión acuosa obtenida en la etapa (b), en donde las partículas poliméricas se aíslan en forma de un polvo; y
- 15 (d) dispersar el polvo obtenido en la etapa (c) en la resina termoendurecible.
- (4) Proceso para la preparación de una composición de resina termoendurecible curada que comprende partículas poliméricas, en donde las partículas poliméricas tienen un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm y comprenden al menos una primera capa interna y una capa externa y el proceso comprende al menos las siguientes etapas:
- 20 (a) formar la primera capa interna que comprende un polímero reticulado B;
- (b) formar la capa externa que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B, en donde la etapa (b) se lleva a cabo por polimerización en emulsión de una mezcla que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas y las partículas poliméricas se obtienen en forma de una dispersión acuosa;
- 25 (c) coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales de la dispersión acuosa obtenida en la etapa (b), en donde las partículas poliméricas se aíslan en forma de un polvo;
- (d) dispersar el polvo obtenido en la etapa (c) en una primera resina termoendurecible, en donde se obtiene un concentrado de resina termoendurecible o una composición de resina termoendurecible curable;
- 30 (e) opcionalmente, mezclar el concentrado de resina termoendurecible de la etapa (d) con una segunda resina termoendurecible, en donde se obtiene una composición de resina termoendurecible curable; y
- (f) curar la composición de resina termoendurecible curable de la etapa (d) o (e), en donde se obtiene la composición de resina termoendurecible curada.
- 35 (5) Proceso según cualquiera de (1) a (4), en donde las partículas poliméricas comprenden desde 50,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 60,0 % en peso hasta 80,0 % en peso, más preferentemente desde 65,0 % en peso hasta 75,0 % en peso del polímero reticulado B; y desde 50,0 % en peso hasta 10,0 % en peso, preferentemente desde 40,0 % en peso hasta 20,0 % en peso, más preferentemente desde 35,0 % en peso hasta 25,0 % en peso del polímero reticulado A, basado en el peso de las partículas poliméricas.
- 40 (6) Proceso según cualquiera de (1) a (5), en donde el polímero reticulado B comprende unidades repetidas derivadas de al menos 60,0 % en peso, más preferentemente al menos 70,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos 80,0 % en peso de un acrilato de alquilo C₁₋₈; y 0,1 % en peso a 10,0 % en peso de un primer monómero de reticulación, basado en el peso del polímero reticulado B y/o el polímero reticulado A comprende unidades repetidas derivadas de desde 65,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 70,0 % en peso hasta 85,0 % en peso, más preferentemente desde 75,0 % en peso hasta 82,0 % en peso de un metacrilato de alquilo C₁₋₈;
- 45 50

desde 34,0 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 28,0 % en peso hasta 13,0 % en peso, más preferentemente desde 25,0 % en peso hasta 17 % en peso de un acrilato de alquilo C₁₋₈; y

desde 0,1 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 0,5 % en peso hasta 3,0 % en peso, más preferentemente desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso de un segundo monómero de reticulación.

5 (7) Proceso según cualquiera de (1) a (6), en donde

el polímero reticulado B tiene una temperatura de transición vítrea T_g desde -80 °C hasta -20 °C, preferentemente desde -65 °C hasta -30 °C y

10 el polímero reticulado A tiene una temperatura de transición vítrea T_g desde 50 °C hasta 120 °C, preferentemente desde 60 °C hasta 110 °C o una temperatura de transición vítrea T_g desde -10 °C hasta 50 °C, preferentemente desde 5 °C hasta 30 °C.

(8) Proceso según cualquiera de (1) a (7), en donde las partículas poliméricas tienen una fracción soluble en acetona inferior a 15,0 % en peso, preferentemente inferior a 10,0 % en peso, más preferentemente inferior a 5,0 % en peso, basado en el peso de las partículas poliméricas.

15 (9) Proceso según cualquiera de (1) a (8), en donde el agente de transferencia de cadenas en la etapa (b) es un compuesto que tiene al menos un grupo tiol y preferentemente se selecciona de ácido tioglicólico, tetratioglicolato de pentaeritritol, 2-mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, o un alquil C₁₋₂₀-tiol tal como *n*-dodeciltiol o *tert*-dodeciltiol.

20 (10) Proceso según cualquiera de (1) a (9), en donde la mezcla de reacción en la etapa (b) comprende desde 0,1 % en peso hasta 0,5 % en peso, preferentemente desde 0,2 % en peso hasta 0,4 % en peso del agente de transferencia de cadenas, basado en el peso total del polímero reticulado A en las partículas poliméricas.

(11) Proceso según cualquiera de (1) a (10), en donde el polímero reticulado B y el polímero reticulado A comprenden ambas unidades repetidas derivadas de metacrilato de alilo.

(12) Proceso según cualquiera de (3) a (11), en donde la resina termoendurecible es una resina epoxi.

25 (13) Partículas poliméricas obtenibles por el proceso según cualquiera de (1), (2) o (5) a (11).

(14) Concentrado de resina termoendurecible o composición de resina termoendurecible curable obtenible por el proceso según cualquiera de (3) o (5) a (12).

(15) Composición de resina termoendurecible curada obtenible por el proceso según cualquiera de (4) a (12).

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención con detalle, pero no pretenden ser de ningún modo limitantes.

30 Ejemplos

I. Abreviaturas

AIMA metacrilato de alilo

BnMA metacrilato de bencilo

BuA acrilato de butilo

35 EtA acrilato de etilo

IPD isoforondiamina

K₁C tenacidad a la fractura

MMA metacrilato de metilo

NaOH hidróxido sódico

40 NDM *n*-dodecilmercaptano

II. Procedimientos generales para el aislamiento y procesamiento de partículas de resina

A. Aislamiento de partículas poliméricas en forma de un polvo usando una coagulación por congelación discontinua

- 5 Se dispone una dispersión acuosa de partículas poliméricas en un recipiente de 10 L, se congela y se mantiene durante 24 h a -18°C . Posteriormente, la dispersión congelada se descongela lentamente durante la noche a temperatura ambiente. El coagulado resultante se divide en varias porciones y los sólidos se separan por centrifugación usando una centrifugadora Thomas INOX, Tipo 776 SEK 203, equipada con un filtro de plástico.

Se lava el sólido obtenido con 8 L de agua y se separa por centrifugación. Se seca el material a 60°C durante 16 horas para proporcionar las partículas poliméricas en forma de un polvo seco.

B. Aislamiento de partículas poliméricas en forma de un polvo usando coagulación por congelación continua

- 10 Se somete una dispersión acuosa de partículas poliméricas a una coagulación por congelación continua usando una máquina de hacer hielo de tipo rodillo HIGEL HEC 400 obtenible de Higel Kältetechnik e. K., Kehl-Marlen, Alemania, siguiendo estrictamente el procedimiento empleado en los Ejemplos 1-5 de la solicitud WO 2015/074883. Los parámetros de proceso son los siguientes:

Velocidad del rodillo:	$0,55 \text{ min}^{-1}$
Temperatura del rodillo:	-10°C
Profundidad de inmersión del rodillo:	135 mm
Temperatura de sinterización:	85°C
Tiempo de sinterización:	20 min
Contenido de sólidos durante la sinterización:	24 % en peso

Se obtiene el material en forma de un polvo seco.

- 15 C. Preparación del concentrado de resina termoendurecible que comprende partículas poliméricas

- 20 Se dispone resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL en un recipiente de dispersión de 1 L y se dispersa usando un sistema dispersante a vacío CDS 1000 obtenible de VMA-Getzmann GmbH. Como equipo de disolución se emplea Dispermat® CV3 de VMA-Getzmann GmbH. Se añaden lentamente partículas poliméricas en forma de un polvo seco a la resina termoendurecible y se agita suavemente hasta que el polvo se impregne completamente con la resina. Posteriormente, se pone en marcha la unidad dispersora a vacío y se ajusta la velocidad del equipo de disolución de tal forma que tenga lugar el denominado efecto de "donut". El vacío se mantiene por debajo de 0,8 mbar. Normalmente, el tiempo total requerido para la etapa de dispersión oscila entre 30 y 120 min, dependiendo de la naturaleza de las partículas poliméricas y de la resina.

D. Preparación de una composición de resina termoendurecible curada que comprende partículas poliméricas

- 25 Se prepara una dispersión de partículas poliméricas en resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se añade el agente de curado VESTAMIN® IPD a la misma de tal forma que la relación de peso resina epoxi : agente de curado sea aproximadamente 4,33 : 1. La mezcla se combina minuciosamente y se trata en un baño ultrasónico durante 20 segundos. Esto garantizó que la muestra se volviera sustancialmente homogénea y se retiran las burbujas de aire atrapadas.
- 30 Finalmente, se dispone la mezcla en una cavidad de molde y se cura durante 30 min a 80°C , durante 30 min adicionales a 120°C y durante 60 min adicionales a 160°C . Se usa ACMOScoat 82-9062 (empresa ACMOS CHEMIE KG, Bremen, Alemania) como agente de desmoldeo.

III. Preparación de partículas de resina

- 35 **Ejemplo 1a. Preparación de partículas poliméricas que comprenden un copolímero reticulado de metacrilato de bencilo y acrilato de butilo en la capa externa**

Núcleo:	poli-(BuA-co-AIMA), relación de peso 98 : 2
Capa externa:	poli-(BnMA-co-BuA-co-AIMA), relación de peso 68,5 : 30 : 1,5
Diámetro medio de partículas:	750 nm
Agente de transferencia de cadenas:	0,3 % en peso de NDM durante la formación de la capa externa

Relación de peso núcleo : envoltura externa: 70 : 30

Se cargó un recipiente de reacción de 6 L con 1493,96 g de agua, 0,20 g de ácido acético, 42,5 g de látex de siembra (26,4 % en peso de látex acuso de partículas que consiste en poli-(BuA-co-AIMA), relación de peso 98 : 2, diámetro medio de partículas: 134 nm) y 0,004 g de sulfato de hierro (II) ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$). Se calentó la mezcla hasta 55 °C.

- 5 A esta mezcla, se añadió una disolución de 2,80 g de hidroximetilsulfonato de sodio (Rongalite®) en 40 g de agua a 55 °C en el plazo de 5 minutos.

- 10 Posteriormente, se preparó una mezcla que comprendía 2,66 g de hidroperóxido de *terc*-butilo (Trigonox® AW 70), 11,20 g de sulfonato de *sec*-alquilo $\text{C}_{14/17}$ (Hostapur® SAS 30), 2137,24 g de agua, 1399,44 g de BuA y 28,56 g de AIMA usando un instrumento de dispersión ULTRA-TURRAX® a 3000 a 4000 min^{-1} durante 3 a 4 min. Esta mezcla se añadió lentamente en el plazo de 3 horas a 60 °C a la mezcla de reacción en el recipiente de reacción para formar la primera capa interna. Entonces, la mezcla de reacción se agitó durante 10 min adicionales.

En un recipiente separado adicional, se disolvieron 1,20 g de hidroximetilsulfonato de sodio (Rongalite®) en 100 g de agua. Esta disolución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción.

- 15 En un recipiente separado, se añadieron 4,80 g de sulfonato de *sec*-alquilo $\text{C}_{14/17}$ sódico (Hostapur® SAS 30) a 915,96 g de agua, seguido por 1,14 g de hidroperóxido de *terc*-butilo (Trigonox® AW 70), 419,22 g de BnMA, 183,60 g de BuA, 9,18 g de AIMA y 1,84 g de NDM. Se dispersó la mezcla usando un instrumento de dispersión ULTRA-TURRAX® a 300 a 400 min^{-1} durante 2 min, se añadió lentamente al recipiente de reacción a 62 °C en el plazo de 60 minutos y se agitó durante 10 min adicionales a 55 °C para formar la capa externa de las partículas poliméricas. A la mezcla de reacción resultante se añadieron 80 mL de disolución acuosa al 1 % de NaOH a temperatura ambiente y la mezcla se filtró a través de un tamiz metálico de 80 μm .

Se midió el diámetro medio de partículas usando el analizador de tamaño de partículas Nanosizer N5 Submicron Particle Size Analyzer (Beckmann Coulter) y fue aproximadamente 750 nm.

La dispersión acuosa de las partículas poliméricas tuvo un contenido de sólidos de aproximadamente 29 ± 1 % en peso.

- 25 Posteriormente, se procesó la dispersión acuosa dando un polvo seco usando coagulación por congelación continua según el procedimiento general B. El material pudo ser fácilmente aislado sin formación no deseada de aglomerados no redispersables.

Se midió la temperatura de transición vítrea T_g de las partículas poliméricas por DSC y dio T_g de -35 °C a -39 °C (núcleo) y T_g de 20 °C a 23 °C (capa externa).

- 30 Se usó este polvo seco para la preparación de un concentrado que comprendía 30 % en peso de partículas poliméricas en EPIKOTE™ 828 LVEL según el procedimiento general C descrito anteriormente. Las partículas poliméricas pudieron ser fácilmente dispersadas en la resina epoxi.

Ejemplos 1b-1e. Preparación de partículas poliméricas que comprenden un copolímero reticulado de metacrilato de bencilo y acrilato de butilo en la capa externa que tienen diámetros de partículas variables

- 35 Se prepararon varios lotes de partículas poliméricas que tenían diferentes diámetros medios de partículas según el procedimiento del Ejemplo 1a. La composición de la capa de núcleo y la capa externa de partículas poliméricas en los Ejemplos 1b-1e fue idéntica a la de las partículas poliméricas en el Ejemplo 1a.

Se ajustó la cantidad de látex de siembra siguiendo la fórmula:

- 40
$$\text{Cantidad de látex de siembra [g]} = 1 / (\text{radio del tamaño de partículas objetivo [nm]} / \text{radio del látex de siembra [nm]})^3 \times \text{cantidad de monómeros [g]}$$

Se procesaron las dispersiones acuosas resultantes dando un polvo seco como se ha descrito anteriormente. Los materiales pudieron ser fácilmente aislados usando coagulación por congelación continua sin formación no deseada de aglomerados no redispersables.

- 45 Para evaluar la dispersabilidad de las partículas poliméricas, se usó el polvo seco resultante para ensayos de dispersión con la resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL según el procedimiento general C.

Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Ejemplo	Diámetro medio de partículas, nm	Dispersabilidad
1b	140	no dispersable
1c	160	no dispersable
1d	512	dispersable
1a	750	altamente dispersable
1e	946	altamente dispersable

Los datos en la Tabla 1 muestran que solo las partículas poliméricas que tenían un diámetro medio de partículas superior a 250 nm fueron dispersables en la resina termoendurecible. Sin embargo, no fue posible obtener una composición homogénea de resina termoendurecible curable en la que las partículas poliméricas con un diámetro medio inferior 250 nm se distribuyeran en una forma sustancialmente no aglomerada. Además, las partículas poliméricas que tienen un diámetro medio de al menos 750 nm mostraron una dispersabilidad particularmente alta en la resina termoendurecible.

Puesto que las partículas poliméricas de los Ejemplos 1a, 1d y 1e muestran una buena dispersabilidad en una resina termoendurecible, se puede esperar que las composiciones de resina termoendurecible curada resultantes tengan propiedades mecánicas ventajosas, en particular una alta resistencia al impacto. Por tanto, estas partículas poliméricas son particularmente adecuadas para su uso en resinas termoendurecibles y las composiciones de resina termoendurecible curada resultantes que, en una forma sin modificar, serían no deseablemente frágiles. Las resinas epoxi son ejemplos típicos de dichos materiales.

Ejemplos 1f-1i. Preparación de partículas poliméricas que comprenden un copolímero reticulado de metacrilato de bencilo y acrilato de butilo en la capa externa que tienen contenido variable de agente de reticulación

Se prepararon varios lotes de partículas poliméricas que tenían contenido variable de agente de reticulación según el procedimiento del Ejemplo 1a. La composición de la capa de núcleo y la capa externa de partículas poliméricas, así como el diámetro medio, a menos que se especifique lo contrario, fue idéntica a la de las partículas poliméricas en el Ejemplo 1a.

Se procesaron las dispersiones acuosas resultantes dando un polvo seco como se ha descrito anteriormente. Los materiales pudieron ser fácilmente aislados usando coagulación por congelación continua sin formación no deseada de aglomerados no redispersables.

Para evaluar la dispersabilidad de las partículas poliméricas, se usó el polvo seco resultante para ensayos de dispersión con la resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL según el procedimiento general C.

Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Ejemplo	Composición de la capa externa	Diámetro medio de partículas, nm	Dispersabilidad
1f	BnMA : BuA : AIMA 60 : 40 : 0	644	no dispersable
1i	BnMA : BuA : AIMA 70 : 30 : 0	730	no dispersable
1j	BnMA : BuA : AIMA 80 : 20 : 0	604	no dispersable
1k	BnMA : BuA : AIMA 69,9 : 30 : 0,1	714	no dispersable
1l	BnMA : BuA : AIMA 68,5 : 30 : 1,5	750	dispersable
1m	BnMA : BuA : AIMA 67: 30 : 3,0	874	altamente dispersable
1n	BnMA : BuA : AIMA 68: 30 : 2,0	290	altamente dispersable
1o	BnMA : BuA : AIMA 68: 30 : 2,0	346	altamente dispersable

Los resultados en la Tabla 2 muestran que incluso partículas poliméricas que tienen un diámetro medio de partículas superior a 600 nm no son dispersables en una resina termoendurecible si el copolímero de la capa externa no está reticulado. Además, se desea que la cantidad de agente de reticulación en la capa externa sea al menos 0,1 % en peso, más preferentemente al menos 1,0 % en peso. Se logró una dispersabilidad particularmente alta con partículas

5

Ejemplo 2. Preparación de partículas poliméricas que comprenden un metacrilato de bencilo reticulado en la capa externa

Núcleo: poli-(BuA-co-AIMA), relación de peso 98 : 2
 Capa externa: poli-(BnMA-co-AIMA), relación de peso 98,5 : 1,5
 Diámetro medio de partículas: 772 nm
 Agente de transferencia de cadenas: 0,3 % en peso de NDM durante la formación de la capa externa
 Relación de peso núcleo : envoltura externa: 70 : 30

Se sintetizaron las partículas poliméricas según el procedimiento del Ejemplo 1a pero sin usar acrilato de butilo durante la formación de la capa externa. El aislamiento de las partículas poliméricas en forma de un polvo seco tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 1a. El material pudo ser fácilmente aislado usando coagulación por congelación continua sin formación no deseada de aglomerados no redispersables. Finalmente, se preparó una composición de resina termoendurecible curable que comprendía 30 % en peso de las partículas poliméricas en la resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL según el procedimiento general C. Las partículas poliméricas mostraron una excelente dispersabilidad en la resina termoendurecible.

10

15

Ejemplo 3. Preparación de partículas poliméricas que comprenden un copolímero reticulado de metacrilato de metilo y acrilato de butilo en la capa externa

Núcleo: poli-(BuA-co-AIMA), relación de peso 98 : 2
 Capa externa: poli-(MMA-co-BuA-co-AIMA), relación de peso 68,5 : 30 : 1,5
 Diámetro medio de partículas: 420 nm
 Agente de transferencia de cadenas: 0,3 % en peso de NDM durante la formación de la capa externa
 Relación de peso núcleo : envoltura externa: 70 : 30

Se preparó la dispersión acuosa de partículas poliméricas según el procedimiento del Ejemplo 1a. El aislamiento de las partículas poliméricas en forma de un polvo seco tuvo lugar como se describe en Ejemplo 1a. El material pudo ser fácilmente aislado usando coagulación por congelación continua sin formación no deseada de aglomerados no dispersables.

20

Finalmente, se preparó una composición de resina termoendurecible curable que comprendía 30 % en peso de las partículas poliméricas en la resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL según el procedimiento general C. Las partículas poliméricas mostraron una excelente dispersabilidad en la resina termoendurecible.

25

Ejemplo 4a. Preparación de partículas poliméricas que comprenden un copolímero reticulado de metacrilato de metilo y acrilato de etilo en la capa externa que tienen un diámetro de partículas de 420 nm

Núcleo: poli-(BuA-co-AIMA), relación de peso 98 : 2
 Capa externa: poli-(MMA-co-EtA-co-AIMA), relación de peso 78,5 : 20 : 1,5
 Diámetro medio de partículas: 420 nm
 Agente de transferencia de cadenas: 0,3 % en peso de NDM durante la formación de la capa externa
 Relación de peso núcleo : envoltura externa: 70 : 30

Se cargó una mezcla de 6,45 g de un látex de siembra que tenía un diámetro medio de 18 nm y un contenido de sólidos de 13,3 % en peso, 0,55 g de ácido acético y 0,01 g de sulfato de hierro (II) ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) en 3943 g de agua en un recipiente de reacción de 20 L.

En un recipiente separado, se disolvieron 9,47 g de hidroximetilsulfonato de sodio (Rongalite®) en 274 g de agua.

30

En aún un recipiente adicional, se añadieron 46,00 g sulfonato de sec-alquilo $\text{C}_{14/17}$ sódico (Hostapur® SAS 30) a 3979 g de agua, seguido por 7,28 g de hidroperóxido de *tert*-butilo (Trigonox® AW 70), 5748 g de BuA, 117,31 g de

AIMA y 5,87 g de 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo (Irganox® 1076). Se dispersó la mezcla usando un instrumento de dispersión ULTRA-TURRAX® (disponible de IKA-Werke GmbH & CO. KG, Alemania) a 4000 a 5000 min⁻¹ durante 2 min.

- 5 A 50 °C se añadió lentamente la disolución de Rongalite® al recipiente de reacción en el plazo de 10 minutos. Posteriormente, se añadió lentamente la mezcla recién preparada que comprendía BuA a aproximadamente 62 °C para formar la primera capa interna de las partículas poliméricas en el plazo de 180 min. Se agitó la mezcla de reacción durante 10 minutos adicionales.

- 10 En un recipiente separado adicional, se disolvieron 4,06 g de hidroximetilsulfonato de sodio (Rongalite®) en 274 g de agua. Esta disolución se añadió gota a gota a la mezcla de reacción en el recipiente de reacción de 20 L a 55 °C en el plazo de 10 minutos.

- 15 En un recipiente separado, se añadieron 19,72 g de sulfonato de *sec*-alquilo C_{14/17} sódico a 1771 g de agua, seguido por 3,12 g de hidroperóxido de *tert*-butilo, 1937,25 g de MMA, 502,74 g de EtA, 37,71 g de AIMA, 8,80 g de NDM y 2,51 g de 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo (Irganox® 1076). Se dispersó la mezcla usando un instrumento de dispersión ULTRA-TURRAX® a 4000 a 5000 min⁻¹ durante 2 minutos, se añadió lentamente al recipiente de reacción a 62 °C en el plazo de 60 minutos y se agitó durante 30 minutos adicionales a 55 °C formando la capa externa de las partículas poliméricas.

La mezcla de reacción resultante se diluyó con 1300 g de agua y se filtró a través de un tamiz metálico de 80 µm.

La dispersión acuosa de las partículas poliméricas tuvo un contenido de sólidos de aproximadamente 42 ± 1 % en peso.

- 20 Posteriormente, se procesó la dispersión acuosa dando un polvo seco usando coagulación por congelación continua, como se ha descrito anteriormente. El material podía ser fácilmente aislado sin formación no deseada de aglomerados no dispersables.

- 25 Se usó este polvo seco para la preparación de un concentrado que comprendía 30 % en peso de las partículas poliméricas en EPIKOTE™ 828 LVEL según el procedimiento general C descrito anteriormente. Las partículas poliméricas pudieron ser fácilmente dispersadas en la resina epoxi.

Además, se usaron las partículas poliméricas para la preparación de dispersiones al 30 % en peso en las siguientes resinas: EPONEX™ 1510, EPIKOTE™ 170, Omnilane OC 2005, UVICURE 5130 y acrilato de isobornilo. En todos los casos, las partículas poliméricas mostraron una excelente dispersabilidad.

- 30 **Ejemplo 4b-4f. Preparación de partículas poliméricas que comprenden un copolímero reticulado de metacrilato de metilo y acrilato de etilo en la capa externa con diferentes diámetros de partículas**

Se prepararon varios lotes de partículas poliméricas que tenían diferentes diámetro medios de partículas según el procedimiento del Ejemplo 4a. La composición del núcleo y la capa externa de partículas poliméricas en los Ejemplos 4b-4f fue idéntica a las de las partículas poliméricas en el Ejemplo 4a.

Se ajustó la cantidad de látex de siembra siguiendo la fórmula:

- 35 Cantidad de látex de siembra [g] = 1/(radio del tamaño de partículas objetivo [nm] / radio del látex de siembra [nm])³ x cantidad de monómeros [g]

Se procesaron las dispersiones acuosas resultantes dando un polvo seco como se ha descrito anteriormente. Los materiales pudieron ser fácilmente aislados usando coagulación por congelación continua sin formación no deseada de aglomerados no redispersables.

- 40 Para evaluar la dispersabilidad de las partículas poliméricas, se usó el polvo seco resultante para ensayos de dispersión con la resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL según el procedimiento general C en una cantidad de aproximadamente 20-30 % en peso.

Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3

Ejemplo	Diámetro medio de partículas, nm	Dispersabilidad
4b	206	no dispersable
4c	356	dispersable
4a	420	dispersable
4d	530	dispersable
4e	590	dispersable
4f	788	dispersable

Los datos en la Tabla 3 confirman que las partículas poliméricas que tienen un diámetro medio de partículas superior a 250 nm son dispersables en la resina termoendurecible. Nuevamente, no fue posible obtener una composición de resina termoendurecible curable homogénea en la que se distribuyeran las partículas poliméricas con un diámetro medio inferior a 250 nm en una forma sustancialmente no aglomerada.

Puesto que las partículas poliméricas de los Ejemplos 4a, 4c-4f muestran una buena dispersabilidad en una resina termoendurecible, se puede esperar que las composiciones de resina termoendurecible curada resultantes tengan propiedades mecánicas ventajosas, en particular una alta resistencia al impacto y tenacidad a la fractura.

Ejemplo 4g-4h. Preparación de partículas poliméricas que comprenden un copolímero reticulado de metacrilato de metilo y acrilato de etilo en la capa externa con diferentes composiciones de capa externa

Se prepararon partículas poliméricas que tenían composiciones variables de la capa externa según el procedimiento del Ejemplo 4a:

Ejemplo 4g

Núcleo: poli-(BuA-co-AIMA), relación de peso 98 : 2
 Capa externa: poli-(MMA-co-EtA-co-AIMA), relación de peso 88,5 : 10 : 1,5
 Diámetro medio de partículas: 356 nm
 Agente de transferencia de cadenas: 0,3 % en peso de NDM durante la formación de la capa externa
 Relación de peso núcleo : envoltura externa: 70 : 30

Ejemplo 4h

Núcleo: poli-(BuA-co-AIMA), relación de peso 98 : 2
 Capa externa: poli-(MMA-co-EtA-co-AIMA), relación de peso 68,5 : 30 : 1,5
 Diámetro medio de partículas: 372 nm
 Agente de transferencia de cadenas: 0,3 % en peso de NDM durante la formación de la capa externa
 Relación de peso núcleo : envoltura externa: 70 : 30

Se procesaron las dispersiones acuosas resultantes dando un polvo seco como se ha descrito anteriormente. Los materiales podían ser fácilmente aislados usando coagulación por congelación continua sin formación no deseada de aglomerados no dispersables.

Para evaluar la dispersabilidad de las partículas poliméricas, se usó el polvo seco resultante para ensayos de dispersión con la resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL según el procedimiento general C en una cantidad de aproximadamente 25-30 % en peso. Ambos lotes fueron fácilmente dispersables en la resina epoxi.

Ejemplo 5. Evaluación de composiciones de resina termoendurecible curable y composiciones de resina termoendurecible curada resultantes

Se dispersaron las partículas poliméricas de los Ejemplos 1a, 1o, 3, 4a y 4f en la resina epoxi EPIKOTE™ 828 LVEL para obtener composiciones de resina termoendurecible curable que comprendían 7,5 % en peso de dichas partículas poliméricas, basado en el peso total de la composición de resina termoendurecible curable.

Posteriormente, se midió la viscosidad de estas composiciones usando un reómetro Haake Mars I (Thermo Scientific). Las mediciones se hicieron en oscilación (1,0 %, 1 Hz) usando una geometría de placa a placa (diámetro de placa 35 mm). La medición tiene lugar en un modo dinámico en el intervalo desde 20 °C hasta 120 °C con una velocidad de calentamiento de 1 K/min. La viscosidad respectiva es el mínimo de viscosidad η en función f de la temperatura T ($\eta = f(T)$).

Se endurecieron composiciones de resina termoendurecible curable usando VESTAMIN® IPD como endurecedor según el procedimiento general D. Se prepararon especímenes de ensayo a partir de las composiciones de resina termoendurecible curada por una cuchilla perfilada CNC para mediciones de tenacidad a la fractura K_{IC} . Los ensayos se llevaron a cabo según la norma DIN EN ISO 13586 usando una máquina de ensayo de tracción de Zwick Roell disponible de Zwick GmbH & Co. KG, Alemania.

Como ejemplos comparativos, se emplearon EPIKOTE™ 828 LVEL curado sin partículas poliméricas y EPIKOTE™ 828 LVEL que comprendía 7,5 % en peso de Nanostrength® M22N. Nanostrength® M22N es un copolímero de bloque acrílico diseñado para endurecer las resinas epoxi. Está comercialmente disponible de Arkema, Francia.

Los resultados de los ensayos de evaluación se resumen en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4

Partículas poliméricas	Composición de la capa externa	Diámetro medio de partículas, nm	Viscosidad de la composición de resina termoendurecible curable a 52 ± 1 °C, mPa*s	Tenacidad a la fractura K_{IC} MPa*m ^{0,5}
Ejemplo 1o	BnMA: BuA: AIMA 68 : 30 : 2	346	841	0,94
Ejemplo 1a	BnMA: BuA: AIMA 68,5 : 30 : 1,5	740	546	0,90
Ejemplo 3	MMA : BuA : AIMA 78,5 : 20 : 1,5	420	1029	0,91
Ejemplo 4a	MMA : EtA : AIMA 78,5 : 20 : 1,5	420	512	0,92
Ejemplo 4f	MMA : EtA : AIMA 78,5 : 20 : 1,5	788	527	0,87
Nanostrength® M22N			6435	0,86
--	--	--	317	0,66

Los datos en la Tabla 4 muestran que todas las partículas poliméricas ensayadas de la presente invención se pueden usar en resinas epoxi tales como EPIKOTE™ 828 LVEL. Suministran composiciones de resina termoendurecible curable que tienen una viscosidad suficientemente baja. Por consiguiente, las composiciones de resina termoendurecible curable correspondientes se pueden usar convenientemente en una variedad de aplicaciones que incluyen la fabricación de artículos que tienen una forma compleja o paredes delgadas. Además, e incluso más importante, las composiciones de resina termoendurecible curada obtenidas con partículas poliméricas de la presente invención tienen excelentes propiedades mecánicas y, en particular, una alta tenacidad a la fractura.

Merece la pena mencionar adicionalmente que la mayor tenacidad a la fractura de la composición de resina termoendurecible curada se obtuvo con partículas poliméricas que tenían un diámetro medio de aproximadamente 400 nm.

La composición de resina termoendurecible curable que comprende el producto Nanostrength® M22N comercialmente disponible tuvo una viscosidad extremadamente alta, que hace que sea sustancialmente inadecuada para una gran variedad de aplicaciones. Además, la tenacidad a la fractura de la composición de resina termoendurecible curada que comprende Nanostrength® M22N fue inferior a los valores obtenidos con las partículas poliméricas de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Partícula polimérica que tiene un diámetro medio desde 300 nm hasta 1000 nm y que comprende:
una capa externa que comprende un polímero reticulado A
y una primera capa interna que comprende un polímero reticulado B distinto del polímero reticulado A,
- 5 en donde el polímero reticulado A es obtenible por polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas.
2. Partícula polimérica según la reivindicación 1, en donde la partícula polimérica comprende
10 desde 50,0 % en peso hasta 10,0 % en peso, preferentemente desde 40,0 % en peso hasta 20,0 % en peso, más preferentemente desde 35,0 % en peso hasta 25,0 % en peso del polímero reticulado A; y
desde 50,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 60,0 % en peso hasta 80,0 % en peso, más preferentemente desde 65,0 % en peso hasta 75,0 % en peso del polímero reticulado B, basado en el peso de la partícula polimérica.
3. Partícula polimérica según la reivindicación 1 o 2, en donde
15 el polímero reticulado A comprende unidades repetidas derivadas de
desde 65,0 % en peso hasta 90,0 % en peso, preferentemente desde 70,0 % en peso hasta 85,0 % en peso, más preferentemente desde 75,0 % en peso hasta 82,0 % en peso de al menos un metacrilato de alquilo C₁₋₈ o metacrilato de aralquilo;
20 desde 34,0 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 28,0 % en peso hasta 13,0 % en peso, más preferentemente desde 25,0 % en peso hasta 17,0 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C₁₋₈; y
desde 0,1 % en peso hasta 5,0 % en peso, preferentemente desde 0,5 % en peso hasta 3,0 % en peso, más preferentemente desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso del monómero de reticulación A, basado en el peso del polímero reticulado A; y/o
el polímero reticulado B comprende unidades repetidas derivadas de
25 al menos 60,0 % en peso, más preferentemente al menos 70,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos 80,0 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C₁₋₈; y
0,1 % en peso a 10,0 % en peso de un monómero de reticulación B, basado en el peso del polímero reticulado B.
4. Partícula polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde
30 el polímero reticulado B tiene una temperatura de transición vítrea T_g desde -80 °C hasta -20 °C, preferentemente desde -65 °C hasta -30 °C y
el polímero reticulado A tiene una temperatura de transición vítrea T_g desde 50 °C hasta 120 °C, preferentemente desde 60 °C hasta 110 °C o una temperatura de transición vítrea T_g desde -10 °C hasta 50 °C, preferentemente desde 5 °C hasta 30 °C.
5. Partícula polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde
35 el polímero reticulado A comprende unidades repetidas derivadas de
desde 75,0 % en peso hasta 80,0 % en peso de metacrilato de metilo;
desde 23,0 % en peso hasta 17,0 % en peso de acrilato de etilo; y
desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso de metacrilato de alilo, basado en el peso del polímero reticulado A; y/o
el polímero reticulado B comprende unidades repetidas derivadas de
40 desde 96,5 % en peso hasta 99,5 % en peso de acrilato de butilo; y
desde 1,0 % en peso hasta 2,0 % en peso de metacrilato de alilo, basado en el peso del polímero reticulado B.
6. Partícula polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la partícula polimérica tiene un diámetro medio desde 320 nm hasta 700 nm, preferentemente desde 350 nm hasta 450 nm.

7. Partícula polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el agente de transferencia de cadenas es un compuesto que tiene al menos un grupo tiol y preferentemente se selecciona de ácido tioglicólico, tetratioglicolato de pentaeritritol, 2-mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, o un alquil C₁₋₂₀-tiol tal como *n*-dodeciltiol o *terc*-dodeciltiol.
- 5 8. Partícula polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la mezcla de reacción comprende desde 0,1 % en peso hasta 0,5 % en peso, preferentemente desde 0,2 % en peso hasta 0,4 % en peso del agente de transferencia de cadenas, basado en el peso del polímero reticulado A.
9. Proceso para la preparación de partículas poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas:
- 10 (a) formar una primera capa interna que comprende un polímero reticulado B; y
- (b) formar una capa externa que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B,
- en donde la etapa (b) se lleva a cabo por polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas y las partículas poliméricas se obtienen en la etapa (b) en forma de una dispersión acuosa.
- 15 10. Proceso para la preparación de partículas poliméricas según la reivindicación 9, en donde el proceso comprende además una etapa (c), en la que la dispersión acuosa obtenida en la etapa (b) se procesa por un método seleccionado de coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales para dar las partículas poliméricas en forma de un polvo.
- 20 11. Concentrado de resina termoendurecible que comprende las partículas poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 dispersadas en una resina termoendurecible.
12. Concentrado de resina termoendurecible según la reivindicación 11, en donde la resina termoendurecible es una resina epoxi.
13. Proceso para la preparación de un concentrado de resina termoendurecible según la reivindicación 11 o 12, en donde el proceso comprende al menos las siguientes etapas:
- 25 (a) formar una primera capa interna que comprende un polímero reticulado B;
- (b) formar una capa externa que comprende un polímero reticulado A distinto del polímero reticulado B, en donde la etapa (b) se lleva a cabo por polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende al menos un monómero (met)acrílico, un monómero de reticulación A, un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadenas y las partículas poliméricas se obtienen en forma
- 30 de una dispersión acuosa;
- (c) coagulación por congelación, secado por pulverización, liofilización o precipitación por sales de la dispersión acuosa obtenida en la etapa (b), en donde las partículas poliméricas se aíslan en forma de un polvo; y
- (d) dispersar el polvo obtenido en la etapa (c) en una resina termoendurecible.
- 35 14. Composición de resina termoendurecible curable que comprende partículas poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
15. Composición de resina termoendurecible curada que comprende partículas poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 dispersadas en una matriz de una resina termoendurecible curada.