

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 166**

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01)
C08L 35/06 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08F 279/04 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
C08F 212/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2016 PCT/JP2016/064745**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16186133**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2016 E 16796526 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3299415**

54 Título: **Composición de resina resistente al calor y método para producir la misma**

30 Prioridad:

19.05.2015 JP 2015102064

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

29.04.2021

73 Titular/es:

**DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP**

72 Inventor/es:

**NISHINO, KOHHEI;
SHINDO, YUICHI y
KUROKAWA, YOSHINARI**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 822 166 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina resistente al calor y método para producir la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina resistente al calor con un contenido reducido de COV y a un método de fabricación de la misma.

10 Antecedentes de la técnica

La resina de ABS es una resina termoplástica que contiene acrilonitrilo, butadieno y estireno como principales componentes. Gracias a su resistencia mecánica, aspecto, resistencia a sustancias químicas, moldeabilidad, etc., se usa ampliamente en automóviles, electrónica del hogar, equipos de OA, materiales de construcción residenciales, necesidades diarias y similares. Por otro lado, en aplicaciones que requieren resistencia al calor, tales como materiales interiores de automóviles, la resistencia al calor puede ser insuficiente. Las técnicas para mejorar la resistencia al calor se divulgan en los documentos JP 57-125242 A, JP 7-286086 A, JP 7-316384 A o WO2010/082617 A1, y se usan copolímeros a base de maleimida, α -metilestireno y similares. En los últimos años, se está estudiando la reducción de COV (abreviatura de compuestos orgánicos volátiles) disipados de los materiales interiores de automóviles.

El documento RU 2513100 C2 divulga una composición de resina resistente al calor que contiene un copolímero de maleimida y una resina de ABS. La composición se obtiene mezclando y extruyendo ambos componentes de resina. El documento EP 1932861 A1 divulga una mezcla resistente al calor con componentes volátiles reducidos que comprende una resina termoplástica amorfa tal como copolímero de maleimida y un polímero de caucho tal como resina de ABS o de ASA.

El documento JP 2005-054097 A describe una mezcla de una resina termoplástica resistente al calor de maleimida (N-sustituída)-vinilo aromático-anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado y una resina de ABS.

El documento WO 2013/048785 A1 divulga un método de desvolatilización de un polímero orgánico bromado. En los ejemplos, se usa una solución de polímero bromado mezclado y un segundo polímero termoplástico que es un polímero o copolímero de un monómero vinilaromático.

El documento WO 99 60040 A1 divulga una composición de resina termoplástica que contiene un copolímero a base de maleimida y/o anhídrido dicarboxílico insaturado, y un copolímero de injerto y un copolímero a base de maleimida y/o anhídrido dicarboxílico insaturado. La cantidad de monómeros sin reaccionar en el copolímero de maleimida es de 200 ppm o menos, y el componente volátil total (monómero sin reaccionar del copolímero de maleimida y el copolímero de injerto) es 0,5 % en masa o menos, más preferiblemente 0,3 % en masa o menos.

Los documentos JP H05-271502 A y JP H04126745A divulgan composiciones que comprenden un copolímero a base de maleimida y otros componentes de resina. La composición se mezcla con un triglicérido alifático superior y un elastómero termoplástico de poliéter-éster.

El documento JP H061808 divulga un método para producir una composición de polímero que contiene un copolímero de maleimida y un componente volátil.

Sumario de la invención

Problema técnico

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición de resina resistente al calor con un contenido de COV reducido.

Solución al problema

(1) Una composición de resina resistente al calor que comprende un copolímero a base de maleimida (A) que tiene una unidad monomérica a base de maleimida y una unidad monomérica a base de estireno, y resina (B), y la cantidad de un componente volátil es menos de 500 $\mu\text{g/g}$, en donde la resina (B) es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de ASA, resina de AES, y resina de SAN.

(2) La composición de resina resistente al calor mencionada en (1), en donde la cantidad de copolímero a base de maleimida (A) es del 5 al 45 % en masa, y la cantidad de resina (B) es del 95 al 55 % en masa, en donde la resina (B) es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de ASA, resina de AES, y resina de SAN.

(3) La composición de resina resistente al calor mencionada en (1) o (2) en donde el copolímero a base de maleimida (A) comprende del 40 al 70 % en masa de una unidad monomérica a base de maleimida, del 20 al 60 % en masa de una unidad monomérica a base de estireno, y del 0 al 10 % en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado.

(4) La composición de resina resistente al calor mencionada en uno cualquiera de (1) a (3), en donde la temperatura de deflexión bajo carga es de 85 °C o superior.

(5) La composición de resina resistente al calor mencionada en uno cualquiera de (1) a (4), en donde la cantidad total de COV medida de acuerdo con la norma VDA 277 es menos de 50 $\mu\text{gC/g}$,

(6) Un artículo moldeado obtenido moldeando la composición de resina resistente al calor mencionada en uno

cualquiera de (1) a (5).

(7) Un método para producir una composición de resina resistente al calor que comprende una etapa de amasado en estado fundido y extrusión con desvolatilización de una resina a base de maleimida (A) y una resina (B) para reducir la cantidad de un componente volátil a menos de 500 µg/g con una extrusora, en donde la resina (B) es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de ASA, resina de AES, y resina de SAN.

(8) El método para producir una composición de resina resistente al calor mencionada en (7), en donde la extrusión con desvolatilización se lleva a cabo en condiciones de añadir agua a la resina fundida obtenida por el método de amasado por fusión.

(9) El método para producir una composición de resina resistente al calor mencionada en (7) u (8), en donde la extrusión con desvolatilización se lleva a cabo en condiciones de ajuste de la temperatura del cilindro a 240 °C o superior.

Efectos ventajosos de la invención

La composición de resina de la presente invención es útil para automóviles, aplicaciones domésticas, equipos de OA, materiales de construcción residenciales, necesidades diarias, etc. por su excelente resistencia al calor y equilibrio de las propiedades mecánicas tales como resistencia mecánica, aspecto, resistencia a sustancias químicas, moldeabilidad y similares. Dado que se reduce el contenido de COV, es particularmente adecuada para materiales interiores de automóviles.

Descripción de las realizaciones

<Explicación de los términos>

En la presente memoria descriptiva, por ejemplo, la expresión de "A a B" significa "A o más y B o menos".

En lo sucesivo, se describirán con detalle realizaciones de la presente invención.

La composición de resina de la presente invención se obtiene por un método de amasado en estado fundido y extrusión con desvolatilización con un copolímero a base de maleimida (A) y al menos una resina (B) seleccionada de resina de SAN, resina de ABS, resina de ASA y resina de AES con una extrusora.

El copolímero a base de maleimida (A) es un copolímero que tiene una unidad monomérica a base de maleimida y una unidad monomérica a base de estireno. En la presente invención, también es posible tener una unidad monomérica de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado y una unidad monomérica de acrilonitrilo.

Los ejemplos de la unidad monomérica a base de maleimida incluyen N-alquilmaleimidias, tales como, N-metilmaleimida, N-butilmaleimida y N-ciclohexilmaleimida; y N-fenilmaleimida, N-clorofenilmaleimida, N-metilfenilmaleimida, N-metoxifenilmaleimida y N-tribromofenilmaleimida. Entre estas, se prefiere la N-fenilmaleimida. La unidad monomérica a base de maleimida se puede usar sola o en combinación de dos o más. Para la unidad monomérica a base de maleimida, por ejemplo, se puede usar una materia prima que consiste en un monómero a base de maleimida. Como alternativa, puede obtenerse imidizando una materia prima que consiste en una unidad monomérica de ácido dicarboxílico insaturado con amoníaco o una amina primaria.

La unidad monomérica a base de estireno preferiblemente se selecciona de estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, p-terc-butilestireno, α-metilestireno, y α-metil-p-metilestireno. Entre estos, se prefiere el estireno. Las unidades monoméricas a base de estireno se pueden usar solas o se pueden usar en combinación de dos o más.

La unidad monomérica a base de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado se selecciona preferiblemente de anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y anhídrido aconítico. Entre estos, el anhídrido maleico es el más preferible. La unidad monomérica a base de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado puede usarse sola, o puede usarse en combinación de dos o más.

La unidad monomérica a base de acrilonitrilo se selecciona preferiblemente de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y fumaronitrilo. Entre estos, es preferible el acrilonitrilo. Las unidades monoméricas a base de acrilonitrilo se pueden usar solas o se pueden usar en combinación de dos o más.

El constituyente del copolímero a base de maleimida (A) es preferiblemente del 40 al 70 % en masa de una unidad monomérica a base de maleimida, del 20 al 60 % en masa de una unidad monomérica a base de estireno, del 0 al 10 % en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado, más preferiblemente del 45 al 60 % en masa de la unidad monomérica a base de maleimida, del 35 al 55 % en masa de la unidad monomérica a base de estireno, del 0 al 5 % en masa de la unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado. Cuando la unidad monomérica a base de maleimida, la unidad monomérica a base de estireno y la unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado están dentro de los intervalos mencionados anteriormente, la compatibilidad con la resina (B) que es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA y resina de AES descritas

más adelante mejora, y la resistencia al impacto de la composición de resina es excelente. Las cantidades de la unidad monomérica a base de maleimida y la unidad monomérica a base de estireno son valores medidos por RMN de ^{13}C .

5 Desde el punto de vista de mejorar eficazmente la resistencia al calor de la composición de resina, la temperatura de transición vítrea del copolímero a base de maleimida (A) es preferiblemente de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura de transición vítrea es un valor medido por DSC en las siguientes condiciones de medición.

Nombre del dispositivo: Robot DSC6200 fabricado por Seiko Instruments Inc.

Velocidad de programación: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

10 El peso molecular promedio en peso (M_w) del copolímero a base de maleimida (A) es preferiblemente de 80.000 a 160.000, más preferiblemente de 90.000 a 150.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del copolímero a base de maleimida (A) está dentro del intervalo anterior, la resistencia al impacto de la composición de resina es excelente. Para controlar el peso molecular promedio en peso del copolímero a base de maleimida (A), existen métodos tales como ajustar la concentración de disolvente y el contenido de adición del agente de transferencia de la cadena, además de ajustar la temperatura de polimerización, el tiempo de polimerización y el contenido de adición del iniciador de la polimerización. El peso molecular promedio en peso del copolímero a base de maleimida (A) es un valor equivalente de poliestireno medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) en las siguientes condiciones.

20 Nombre del dispositivo: SYSTEM-21 Shodex fabricado por Showa Denko K.K.

Columna: Tres PLgel MIXED-B en serie

Temperatura: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Detección: Índice de refracción diferencial

Disolvente: Tetrahidrofurano

25 Concentración: 2 % en masa

Curva de calibración: se preparó utilizando poliestireno estándar (PS) (PL Co., Ltd.)

30 Como método para producir el copolímero a base de maleimida (A), se puede adoptar un método conocido. Por ejemplo, existe un método para copolimerizar una mezcla de monómeros que comprende un monómero a base de estireno, un monómero a base de maleimida, un monómero a base de anhídrido dicarboxílico insaturado y otros monómeros copolimerizables. Existe un método en donde después de copolimerizar una mezcla de monómeros que comprende el monómero a base de estireno, el monómero a base de anhídrido dicarboxílico insaturado y otros monómeros copolimerizables, una parte de la unidad monomérica a base de anhídrido dicarboxílico insaturado se imidiza al reaccionar con un amoníaco o una amina primaria y se convierte en una unidad monomérica a base de maleimida (en lo sucesivo denominado "método de post imidización").

40 El modo de polimerización del copolímero a base de maleimida (A) es, por ejemplo, polimerización en solución o polimerización en masa. La polimerización en solución es preferible desde el punto de vista de que es posible obtener un copolímero a base de maleimida (A) que tenga un rendimiento más uniforme llevando a cabo la polimerización mientras se lleva a cabo la adición por separado. El disolvente para la polimerización en solución es preferiblemente no polimerizable desde el punto de vista de que los subproductos son difíciles de formar y los efectos adversos son pequeños. Ejemplos de los mismos incluyen cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona y acetofenona; éteres tales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y clorobenceno; N, N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, y N-metil-2-pirrolidona. La metil etil cetona y la metil isobutil cetona son preferibles desde el punto de vista de la facilidad de eliminación del disolvente en el momento de la recuperación de la desvolatilización del copolímero a base de maleimida (A). El método de polimerización no está particularmente limitado, pero la polimerización radical es preferible en vista de la fabricación mediante un proceso simple con alta productividad.

50 En la polimerización en solución o la polimerización en masa, se puede usar un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de la cadena, y la temperatura de polimerización está preferiblemente en el intervalo de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los ejemplos del iniciador de la polimerización incluyen compuestos a base de azol tales como azobisisobutironitrilo, azobisciclohexanocarbonitrilo y azobismetilbutironitrilo; peróxidos, tales como peróxido de asbenzoilo, peroxibenzoato de t-butilo, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, monocarbonato de t-butil peroxi-isopropilo, peroxi-2-etil hexanoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, y 3,3-di-(t-butilperoxi) butirato de etilo. Se puede usar un tipo o una combinación de dos o más de estos iniciadores de la polimerización. Desde el punto de vista de controlar la velocidad de reacción de la polimerización y la velocidad de polimerización, es preferible usar un compuesto azoico o peróxido orgánico que tenga una temperatura con una semivida de 10 horas de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. La cantidad del iniciador de la polimerización a usar no está particularmente limitada, pero es preferiblemente del 0,1 al 1,5 % en masa, más preferiblemente del 0,1 al 1 % en masa con respecto al 100 % en masa de las unidades monoméricas totales. Es preferible que la cantidad de iniciador de la polimerización utilizada sea 0,1 % en masa o más, ya que se puede obtener una velocidad de polimerización suficiente. Cuando la cantidad de iniciador de la polimerización utilizada es 1,5 % en masa o menos, se puede suprimir la velocidad de polimerización, de modo que el control de la reacción sea más fácil y se pueda obtener fácilmente el peso molecular objetivo. Los ejemplos del agente de transferencia de la cadena incluyen n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano, dímero de α -metil estireno, tioglicolato de etilo, limoneno, y terpinoleno. La cantidad de agente de transferencia de la cadena

utilizada no está particularmente limitada siempre que esté dentro del intervalo donde se pueda obtener el peso molecular objetivo, pero es preferiblemente del 0,1 al 0,8 % en masa, más preferiblemente del 0,15 al 0,5 % en masa con respecto al 100 % en masa de las unidades monoméricas totales. Cuando la cantidad de agente de transferencia de la cadena utilizada es del 0,1 al 0,8 % en masa, se puede obtener fácilmente el peso molecular objetivo.

5 La introducción de la unidad monomérica a base de maleimida del copolímero a base de maleimida (A) incluye un método de copolimerización de monómeros a base de maleimida y un método de postimidización. El método de postimidización es preferible porque se reduce la cantidad de monómero residual a base de maleimida en el copolímero (A). El método de postimidización es un método en donde después de copolimerizar una mezcla de
10 monómero que comprende un monómero a base de estireno, un monómero a base de anhídrido dicarboxílico insaturado y otros monómeros copolimerizables, se imidiza una parte de la unidad monomérica a base de anhídrido dicarboxílico insaturado con un amoníaco o una amina primaria, para convertirla en la unidad monomérica a base de maleimida. Los ejemplos de la amina primaria incluyen alquilaminas tales como metilamina, etilamina, n-propilamina, iso-propilamina, n-butilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-octilamina, ciclohexilamina, y decilamina; aminas aromáticas, tales como alquilamina sustituida con cloro o bromo, anilina, toluidina, y naftilamina. Entre estas, se
15 prefiere la anilina. Estas aminas primarias pueden usarse solas o en combinación de dos o más. En la postimidización, en la reacción de la amina primaria y la unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado, se puede usar un catalizador para mejorar la reacción de ciclación de deshidratación. El catalizador es, por ejemplo, una amina terciaria, tal como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N, N-dimetilanilina o N, N-dietilanilina. La temperatura de postimidización es preferiblemente de 100 a 250 °C, más preferiblemente de 120 a 200 °C. Desde el punto de vista de la productividad, es preferible que la temperatura de la reacción de imidización sea 100 °C o más, ya que la velocidad de reacción puede aumentar. Es preferible que la temperatura de la reacción de imidización sea de 250 °C o menos, ya que se puede suprimir el deterioro de las propiedades físicas debido a la degradación térmica del copolímero a base de maleimida (A).

25 Se puede adoptar un método conocido como método (método de desvolatilización) para eliminar componentes volátiles tales como disolventes utilizados para la polimerización en solución y monómeros sin reaccionar de la solución después de la polimerización en solución del copolímero a base de maleimida (A) o la solución después de completada la post-imidización. Por ejemplo, se puede usar un tanque de desvolatilización al vacío equipado con un calentador o una extrusora de desvolatilización equipada con un respiradero. El copolímero a base de maleimida (A) en estado fundido desvolatilizado (A) puede transferirse al proceso de granulación, extruirse de un troquel poroso en forma de hebra y extruirse en forma de gránulo mediante un método de corte en frío, un método de corte con aire caliente o un método de corte bajo el agua.

35 La cantidad total del monómero y el disolvente restante en el copolímero a base de maleimida (A) es preferiblemente menos de 2.000 µg, más preferiblemente menos de 1.500 µg. La cantidad del monómero o el disolvente restante se puede ajustar por las condiciones de polimerización y las condiciones de desvolatilización, y es un valor determinado por cromatografía de gases.

40 La cantidad del copolímero a base de maleimida (A) en la composición de resina es preferiblemente del 5 al 45 % en masa, más preferiblemente del 7 al 35 % en masa, preferiblemente además del 10 al 30 % en masa. Si la cantidad del copolímero a base de maleimida (A) es demasiado pequeña, la resistencia al calor de la composición de resina puede no mejorarse lo suficiente. Si es demasiado grande, la fluidez puede reducirse y la moldeabilidad puede deteriorarse.

45 La resina B se selecciona de resina de ABS, resina de ASA, resina de AES, resina de SAN, y se puede usar sola, o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

50 La resina de ABS, la resina de ASA, y la resina de SAN son copolímeros por injerto obtenidos por copolimerización por injerto de al menos un monómero a base de estireno y un monómero a base de acrilonitrilo con un polímero de caucho. Por ejemplo, cuando se usa un caucho de butadieno como el polibutadieno o el copolímero de estireno-butadieno como el polímero de caucho, la resina (C) es resina de ABS. Cuando se usa un caucho de base acrílica que comprende acrilato de butilo o acrilato de etilo, la resina (C) es una resina de ASA. Cuando se usa un caucho a base de etileno como el copolímero de etileno- α -olefina, la resina (C) es una resina de AES. En el momento de la copolimerización por injerto, se pueden usar dos o más de estos polímeros de caucho en combinación.

55 Como método para producir un copolímero de injerto de una resina de ABS, etc., se puede adoptar un método conocido, por ejemplo, un método de producción mediante polimerización en emulsión o polimerización en masa continua. El método por polimerización en emulsión es preferible porque el contenido del polímero de caucho en la composición de resina final se puede ajustar fácilmente.

60 Como método para producir un copolímero de injerto mediante polimerización en emulsión, existe un método en donde un monómero a base de estireno y un monómero a base de acrilonitrilo se copolimerizan por injerto en emulsión con un látex de polímero similar al caucho (en lo sucesivo denominado "método de polimerización por injerto en emulsión"). Se puede obtener un látex del copolímero de injerto mediante el método de polimerización por injerto en emulsión.

65 En el método de polimerización por injerto en emulsión, se usan agua, un emulsionante, un iniciador de la

polimerización y un agente de transferencia de la cadena, y la temperatura de polimerización está preferiblemente en el intervalo de 30 a 90 °C. Los ejemplos del emulsionante incluyen tensioactivo aniónico, tensioactivo no iónico, y tensioactivo anfótero. Los ejemplos del iniciador de la polimerización incluyen peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de cumeno, peróxido de diisopropilbenceno, peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-hexilo, peroxibenzoato de t-butilo; persulfatos tales como persulfato potásico y persulfato amónico; compuestos azoicos tales como azobisbutironitrilo; agentes reductores, tales como ion de hierro; agentes reductores secundarios tales como sulfoxilato formaldehído sódico; y agentes quelantes tales como ácido etilendiaminotetraacético disódico, etc. Los ejemplos del agente de transferencia de la cadena incluyen n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano, dímero de α-metil estireno, tioglicolato de etilo, limoneno, y terpinoleno.

El látex del copolímero de injerto puede solidificarse mediante un método conocido para recuperar el copolímero de injerto. Por ejemplo, se agrega un coagulante al látex del copolímero de injerto para solidificarlo, y el copolímero de injerto se lava y deshidrata en un deshidratador, y se somete a una etapa de secado, de modo que se obtiene un copolímero de injerto en polvo.

La cantidad de monómero restante en el copolímero de injerto en polvo obtenido por el método de polimerización por injerto en emulsión es preferiblemente menos de 5.000 µg, más preferiblemente menos de 8.000 µg. La cantidad del monómero residual se puede ajustar por condición de polimerización, y es un valor determinado por cromatografía de gases.

Desde el punto de vista de la resistencia al impacto, el contenido del polímero de caucho en el copolímero de injerto obtenido por el método de polimerización por injerto en emulsión es preferiblemente del 40 al 70 % en masa, más preferiblemente del 45 al 65 % en masa. El contenido del polímero de caucho se puede ajustar, por ejemplo, la proporción de uso entre el uso monómero a base de estireno y el monómero a base de acrilonitrilo y el polímero de caucho en el momento de la polimerización por injerto en emulsión.

Desde el punto de vista de la resistencia al impacto y la resistencia a las sustancias químicas, las unidades constitutivas excluyendo el polímero de caucho del copolímero de injerto obtenido por el método de polimerización por injerto en emulsión son preferiblemente del 65 al 85 % en masa de una unidad monomérica a base de estireno, y del 15 al 35 % en masa de una unidad monomérica a base de acrilonitrilo.

El componente de gel del copolímero de injerto está preferiblemente en forma de partículas. El componente de gel es una partícula polimérica de caucho obtenida por copolimerización por injerto de un monómero a base de estireno y un monómero a base de acrilonitrilo, que es insoluble en un disolvente orgánico tal como metil etil cetona o tolueno, y que se separa por separación centrífuga. En algunos casos, se forma una estructura de oclusión en donde se encapsula un copolímero de estireno-acrilonitrilo en partículas dentro de las partículas de polímero de caucho. Cuando el copolímero de injerto y el copolímero de estireno-acrilonitrilo se mezclan como masa fundida, el componente de gel existe como una fase dispersa en forma de partículas en la fase continua del copolímero de estireno-acrilonitrilo. El contenido de gel es un valor calculado de la siguiente manera. El copolímero de injerto de masa W se disuelve en metil etil cetona y se centrifuga a 20.000 rpm usando una centrifuga para precipitar la materia insoluble, y el líquido sobrenadante se elimina por decantación para obtener la materia insoluble, y a partir de la masa S de materia insoluble seca después del secado al vacío, se calcula la cantidad de gel (% en masa) = $(S/W) \times 100$. De forma análoga, la composición de resina obtenida mezclando en estado fundido el copolímero de injerto y el copolímero de estireno-acrilonitrilo se disuelve en metil etil cetona y se centrifuga, y de este modo se puede calcular la cantidad de gel.

Desde el punto de vista de la resistencia al impacto y el aspecto del artículo moldeado, el diámetro de partícula promedio en volumen del componente de gel del copolímero de injerto está preferiblemente en el intervalo de 0,10 a 1,0 µm, más preferiblemente de 0,15 a 0,50 µm. El diámetro medio de partícula en volumen es un valor calculado de la siguiente manera. Se hacen cortes ultrafinos de los gránulos de una composición de resina obtenida mediante amasado en estado fundido de un copolímero de injerto y un copolímero de estireno-acrilonitrilo, observado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), y calculado a partir del análisis de imagen de partículas dispersas en la fase continua. El tamaño de partícula promedio en volumen puede ajustarse mediante, por ejemplo, el diámetro de partícula del látex del polímero de caucho usado en la polimerización por injerto en emulsión. El diámetro de partícula del látex del polímero de caucho se puede ajustar mediante el método de agregar el emulsionante y el contenido de agua utilizado durante la polimerización en emulsión, con el fin de obtener un intervalo preferible, el tiempo de polimerización es largo y la productividad es baja, de modo que hay un método en donde los polímeros de caucho que tienen un diámetro de partícula de aproximadamente 0,1 µm se polimerizan en poco tiempo y las partículas de caucho se agrandan mediante un método de agregación química o un método de agregación física.

La proporción de injerto del copolímero de injerto es preferiblemente del 10 al 100 % en masa, más preferiblemente del 20 al 70 % en masa, desde el punto de vista de la resistencia al impacto. La proporción de injerto es un valor calculado a partir de la proporción de injerto (% en masa) = $[(G - RC)/RC] \times 100$ basada en el contenido de gel (G) y el contenido del polímero de caucho (RC). La proporción de injerto representa el contenido de los copolímeros de estireno-acrilonitrilo contenidos por unidad de masa del polímero de caucho. Los copolímeros de estireno-acrilonitrilo pueden estar unidos a partículas del polímero de caucho por el injerto o pueden estar encapsulados en las partículas. La proporción de injerto se puede ajustar, por ejemplo, mediante la proporción entre el monómero y el polímero de

caucho, el tipo y el contenido del iniciador, el contenido del agente de transferencia de la cadena, el contenido del emulsionante, la temperatura de polimerización, el método de alimentación (en masa/multietapa/continua), y la velocidad de adición de monómero durante la polimerización por injerto en emulsión.

5 El grado de hinchamiento con tolueno del copolímero de injerto es preferiblemente de 5 a 20 veces desde el punto de vista de la resistencia al impacto y el aspecto del artículo moldeado. El grado de hinchamiento del tolueno representa el grado de reticulación de las partículas del polímero de caucho, y se calcula de la siguiente manera. El copolímero de injerto se disuelve en tolueno, la materia insoluble se separa por centrifugación o filtración, y se calcula un valor a partir de la proporción de la masa en un estado de hinchamiento con tolueno y la masa en un estado seco donde el
10 tolueno se elimina por secado al vacío. El grado de hinchamiento del tolueno, por ejemplo, está influenciado por el grado de reticulación del polímero de caucho utilizado en la polimerización por injerto en emulsión, y puede ajustarse por un iniciador, emulsionante, la temperatura de polimerización, la adición de monómero polifuncional como divinilbenceno, etc. durante la polimerización en emulsión del polímero de caucho.

15 La resina de SAN es un copolímero que tiene una unidad monomérica a base de estireno y una unidad monomérica a base de acrilonitrilo, tal como un copolímero de estireno-acrilonitrilo.

Al igual que otros monómeros copolimerizables de la resina de SAN, se puede usar monómero a base de éster del ácido (met)acrílico, tal como metacrilato de metilo; monómero a base de éster acrílico, tal como acrilato de butilo y acrilato de etilo; monómero a base de ácido (met) acrílico, tal como ácido metacrílico; monómero a base de ácido acrílico, tal como ácido acrílico; monómero a base de maleimida N-sustituida tal como N-fenil maleimida.

20 La unidad constituyente de la resina de SAN es preferiblemente del 60 al 90 % en masa de la unidad monomérica a base de estireno y del 10 al 40 % en masa de la unidad monomérica de cianuro de vinilo, más preferiblemente del 65 al 80 % en masa de la unidad monomérica a base de estireno y del 20 al 35 % en masa de la unidad monomérica de cianuro de vinilo. Cuando la unidad constituyente está dentro del intervalo anterior, el equilibrio entre la resistencia al impacto y la fluidez de la composición de resina obtenida es excelente. La cantidad de la unidad monomérica a base de estireno y la unidad monomérica de cianuro de vinilo son valores medidos por RMN de ¹³C.

30 Como método de producción de la resina de SAN, se puede adoptar un método conocido. Por ejemplo, se puede producir por polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión, o polimerización en emulsión. Como un método de operación del aparato de reacción, se puede aplicar cualquiera del tipo continuo, tipo discontinuo, tipo semi-discontinuo. Desde el punto de vista de la calidad y la productividad, es preferible la polimerización en masa o la polimerización en solución, y es preferible el tipo continuo. Los ejemplos de disolventes para polimerización en masa o polimerización en solución incluyen alquilbencenos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno y xileno; cetonas, tales como acetona y metil etil cetona; e hidrocarburos alifáticos, tales como hexano y ciclohexano.

40 Para la polimerización en masa o la polimerización en solución de la resina de SAN, se puede usar un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de la cadena, y la temperatura de polimerización está preferiblemente en el intervalo de 120 a 170 °C. Los ejemplos del iniciador de la polimerización incluyen peroxicetal tal como 1,1-di(t-butilperoxi) ciclohexano, 2,2-di (t-butilperoxi) butano, 2,2-di (4,4-di-t-butilperoxiciclohexil) propano, 1,1-di(t-amilperoxi) ciclohexano; hidropéroxidos, tales como hidropéroxido de cumeno e hidropéroxido de t-butilo; péroxidos de alquilo, tales como peroxiacetato de t-butilo y peroxi-isononanoato de t-amil; péroxidos de dialquilo, tales como peróxido de t-butil cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-hexilo; peroxiésteres, tales como peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo y monocarbonato de t-butilperoxi isopropilo; peroxicarbonatos, tales como t-butil peroxi isopropil carbonato y poliéter tetrakis (t-butil peroxicarbonato); N, N'-azobis (ciclohexano-1-carbonitrilo), N, N'-azobis (2-metilbutironitrilo), N, N'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) y N, N'-azobis [2- (hidroximetil) propionitrilo]. Estos iniciadores de la polimerización pueden usarse solos o en combinación de dos o más. Los ejemplos del agente de transferencia de la cadena incluyen n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano, dímero de α-metil estireno, tioglicolato de etilo, limoneno, y terpinoleno.

55 Se puede adoptar un método conocido como un método de desvolatilización para eliminar monómeros sin reaccionar y componentes volátiles, tales como disolventes utilizados para la polimerización en solución de la solución después de completada la polimerización de la resina de SAN. Por ejemplo, se puede usar un tanque de desvolatilización al vacío equipado con un calentador o una extrusora de desvolatilización equipada con un respiradero. La resina de SAN fundida desvolatilizada puede transferirse al proceso de granulación, extruirse del troquel poroso en forma de hebra y procesarse en forma de gránulos mediante un método de corte en frío, un método de corte con aire caliente o un método de corte bajo el agua.

60 La cantidad total del monómero y del disolvente restante en la resina de SAN es preferiblemente menos de 2.000 µg/g, más preferiblemente menos de 1.500 µg/g. La cantidad del monómero residual y del disolvente puede ajustarse mediante las condiciones de desvolatilización y es un valor determinado por cromatografía de gases.

65 El peso molecular promedio en peso de la resina de SAN es preferiblemente de 50.000 a 250.000, más preferiblemente de 70.000 a 200.000 desde el punto de vista de la resistencia al impacto y la moldeabilidad de la composición de

resina. El peso molecular promedio en peso de la resina de SAN es un valor equivalente de poliestireno medido en un disolvente THF usando cromatografía de permeación en gel (GPC), y es un valor medido por el mismo método que el del copolímero (A). El peso molecular promedio en peso se puede ajustar por el tipo y el contenido del agente de transferencia de la cadena, la concentración de disolvente, la temperatura de polimerización, el tipo y el contenido del iniciador de la polimerización.

La resina (B) se puede preparar, por ejemplo, usando una resina de ABS en polvo obtenida por el método de polimerización en emulsión y una resina de SAN granulada obtenida por el método de polimerización en masa continua. Además, la resina (B) se puede preparar granulando una resina obtenida por mezclado en estado fundido, en una extrusora, una resina de ABS en polvo obtenida por el método de polimerización en emulsión y una resina de SAN granulada obtenida por el método de polimerización en masa continua.

Como un método de amasado en estado fundido y de extrusión con desvolatilización, en una extrusora, del copolímero (A) a base de maleimida y al menos una resina (B) seleccionada de resina de ABS, resina de ASA, resina de AES, resina de SAN, se puede adoptar un método conocido. Como la extrusora, se pueden usar dispositivos conocidos tales como una extrusora de doble husillo, una extrusora monohusillo, una extrusora multihusillo, y una amasadora continua con rotor biaxial. La extrusora de doble husillo co-giratorio de malla es ampliamente utilizada en general y puede usarse adecuadamente. También, se puede usar una pluralidad de estas extrusoras en combinación.

La extrusora está compuesta por una porción de amasado para amasar en estado fundido el copolímero a base de maleimida (A) y la resina (B) y al menos una porción de desvolatilización. En primer lugar, se funde en la parte de amasado y se amasa para tener una composición uniforme. La parte de amasado se configura combinando elementos de mezcla conocidos como el disco de amasado. Desde el punto de vista de la capacidad de amasado, es preferible usar un conjunto de elementos en la parte inferior de la parte de amasado, que actúa para hacer retroceder la resina fundida hacia el lado aguas arriba. Ejemplos de tales elementos incluyen vuelo completo de plomo invertido, amasado de cambio inverso y anillo de sellado.

La composición de resina resistente al calor amasada en estado fundido en la parte de amasado se transfiere a la parte de desvolatilización en estado fundido, y los componentes volátiles se desvolatilizan mediante una ventilación de vacío. La composición resistente al calor fundida desvolatilizada se extruye a partir de una matriz porosa en forma de hebra, y a continuación se obtiene una composición de resina resistente al calor en forma de gránulos mediante un método de corte en frío, un método de corte con aire caliente o un método de corte bajo el agua.

Como un método de extrusión con desvolatilización, el método de desvolatilización de agua mediante la adición de agua antes de la parte de desvolatilización es preferible por su excelente eficacia de desvolatilización. Existe un método, por ejemplo, después de que se hayan amasado en estado fundido el copolímero a base de maleimida (A) y la resina (B) en la parte de amasado, el agua se amasa y dispersa uniformemente en la resina fundida dentro de otra parte de amasado, y a continuación se desvolatilizan los componentes volátiles junto con el agua en la parte desvolatilizante aguas arriba. Es preferible que la parte de amasado para amasar y la parte de amasado para agregar agua estén ambas en el estado completamente fundido. La cantidad de agua añadida es preferiblemente del 0,05 al 2,0 % en masa, con respecto a la composición de resina. Además, el contenido de agua del copolímero a base de maleimida (A) y la resina (B) son efectivos para mejorar la eficiencia de la desvolatilización, pero si es demasiado, puede causar un problema al operar la extrusora.

La temperatura del cilindro de la parte amasadora y la parte desvolatilizante de la extrusora se fija preferiblemente en 240 °C o más, más preferiblemente 260 °C o más, aún más preferiblemente 280 °C o más. Ajustar a una temperatura alta del cilindro puede aumentar la eficiencia de la desvolatilización. En particular, dado que la composición de resina resistente al calor que usa el copolímero a base de maleimida es excelente en cuanto a estabilidad térmica, es posible reducir los componentes volátiles ajustando la temperatura del cilindro a un nivel alto. Por otro lado, dado que la composición de resina resistente al calor que usa el copolímero a base de α -metilestireno es inferior en cuanto a estabilidad térmica, cuando la temperatura del cilindro se ajusta a un nivel alto, está contenida una gran cantidad de α -metilestireno producido por descomposición térmica. Además, la temperatura del cilindro es preferiblemente de 320 °C o menos, más preferiblemente 300 °C o menos. La presión de la parte de desvolatilización se ajusta preferiblemente a 10 mmHg o menos cuando no se agrega agua, y a 40 mmHg o menos cuando se agrega agua.

La cantidad del componente volátil en la composición de resina resistente al calor es inferior a 500 $\mu\text{g/g}$, preferiblemente menos de 400 μg . La composición "componente volátil" significa un monómero y un componente disolvente derivado del copolímero a base de maleimida (A), copolímero a base de α -metilestireno y resina (B); las sustancias derivadas del monómero restante de los componentes iniciales y disolventes; y las sustancias derivadas de los componentes monoméricos producidas por descomposición térmica. Si la cantidad del componente volátil es demasiado grande, la cantidad de COV disipados del artículo moldeado puede aumentar.

La cantidad de componente volátil calculada a partir del constituyente del copolímero a base de maleimida (A) y la resina (B) suministrada por la extrusora es preferiblemente 3.000 $\mu\text{g/g}$, más preferiblemente 2.700 $\mu\text{g/g}$. Si la cantidad antes de la extrusión es demasiado grande, puede ser difícil reducir el contenido en la composición de resina.

La cantidad de polímero de caucho en la composición de resina es preferiblemente del 10 al 20 % en masa. Si es demasiado pequeña, la resistencia al impacto puede reducirse. Si es demasiado poca, la rigidez y la temperatura de deflexión bajo carga pueden reducirse.

- 5 La unidad monomérica a base de acrilonitrilo en la fase continua obtenida separando el componente de gel de la composición de resina es preferiblemente del 15 al 35 % en masa, más preferiblemente del 20 al 30 % en masa. Si es demasiado pequeña, la resistencia al impacto disminuye, si es demasiado grande, la fluidez disminuye. El componente de la fase continua se obtiene disolviendo la composición de resina con metil etil cetona, separando el gel como materia insoluble con centrifugación, y finalmente extrayendo el líquido sobrenadante por decantación precipitada con metanol.

- 10 La temperatura de deflexión bajo carga de la composición de resina se obtuvo por el método en plano con una tensión de 1,8 MPa, de acuerdo con la norma JIS K 7191-1, -2. La temperatura de deflexión bajo carga es preferiblemente de 85 °C o más, más preferiblemente de 90 °C o más. Cuanto mayor es la temperatura de deflexión bajo carga, más se agregan los productos aplicables. La temperatura de deflexión bajo carga se puede ajustar por la cantidad del copolímero a base de maleimida (A) o la del polímero de caucho en la composición.

- 15 La cantidad total de COV medida de acuerdo con la norma VDA 277 de la composición de resina es preferiblemente menos 50 µgC/g, más preferiblemente menos de 40 µgC/g, aún más preferiblemente menos de 30 µgC/g. La norma VDA 277 es un método de medición de COV estandarizado de la Asociación Alemana de Fabricantes de Automóviles y es un método para medir la cantidad total de COV utilizando un cromatógrafo de gases con espacio en cabeza. Se recogieron muestras de 10 a 25 mg del artículo moldeado y se sellaron en un vial. Después de calentar a 120 °C durante 5 horas, el aire dentro del vial se recoge con un recogedor automático de la muestra del espacio de cabeza y se mide con un cromatógrafo de gases. La cantidad total de COV se obtiene calculando la acetona a partir del área de pico total del cromatograma de gases y convirtiéndola en carbono. La unidad de µgC/g significa peso carbónico en microgramos por gramo de muestra.

- 20 La composición de resina resistente al calor se puede mezclar con otras composiciones ya que los efectos de la presente invención no se ven afectados, tal como, otros componentes de resina, modificador de impacto, modificador de fluidez, modificador de dureza, antioxidantes, cargas inorgánicas, agentes matificantes, agentes ignífugos, retardante de la llama, agentes anti-goteo, agente que imparte propiedades de deslizamiento, material disipador del calor, material absorbente de ondas electromagnéticas, plastificantes, lubricantes, agentes de desmoldeo, absorbentes de ultravioleta, fotoestabilizadores, agentes antibacterianos, agentes antifúngicos, agentes antiestáticos, negro de carbono, óxido de titanio, pigmentos, y colorantes.

- 25 Como método de desmoldeo de la composición de resina resistente al calor, se puede adoptar un método conocido. Por ejemplo, existen el moldeo por inyección, moldeo por extrusión de lámina, moldeo por vacío, moldeo por soplado, moldeo de espuma, y moldeo de hetero-extrusión. En el momento del moldeo, la composición de resina termoplástica se procesa generalmente después de calentarla a una temperatura de 200 a 280 °C, preferiblemente de 210 a 270 °C. Por ejemplo, los artículos moldeados se pueden usar para automóviles, electrodomésticos, equipos de OA, materiales de construcción residenciales, o necesidades diarias. Dado que la composición de resina resistente al calor de la presente invención es excelente en cuanto a estabilidad térmica, la cantidad de componentes volátiles no cambia significativamente incluso cuando el moldeo es a alta temperatura. Por otro lado, en la composición de resina resistente al calor que usa un copolímero a base de α -metilestireno, se forma α -metilestireno y está contenido en una gran cantidad en el artículo moldeado debido a la descomposición térmica del copolímero a base de α -metilestireno, dependiendo de la temperatura de la resina en la máquina de moldeo y el tiempo de residencia.

Ejemplos

- 30 La presente invención se describirá en detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Se observa que la invención no se limita a las realizaciones específicas descritas a continuación.

<Ejemplo de fabricación de un copolímero a base de maleimida (A-1)>

- 35 A un autoclave con una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,3 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Después de reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92 °C. Se añadió continuamente una solución en donde se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona durante 7 horas. Después de la adición, se añadieron 0,03 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato, y la temperatura se elevó hasta 120 °C. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener una solución del polímero de copolímero de estireno-anhídrido maleico. A continuación, se añadieron 32 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la solución de polímero, y se hicieron reaccionar a 140 °C durante 7 horas. La solución de polímero después de la reacción de imidización se alimentó a una extrusora de husillo de ventilación, y se eliminaron los componentes volátiles, obteniéndose un copolímero a base de maleimida (A-1) en forma de gránulos. La cantidad del componente volátil en el copolímero a base de maleimida (A-1) fue de 990 µg/g de estireno. Las unidades

constituyentes fueron 51 % en masa de la unidad de estireno, 48 % en masa de la unidad de N-fenil maleimida, 1 % en masa de la unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida por DSC fue de 186 °C. El peso molecular promedio en peso fue de 101.000.

5 <Ejemplo de fabricación de un copolímero a base de maleimida A-2>

A un autoclave con una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se añadieron 60 partes en masa de estireno, 8 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Después de reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92 °C. Se añadió continuamente una solución en donde se disolvieron 32 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona durante 7 horas. se añadieron 0,03 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato, y la temperatura se elevó hasta 120 °C. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener una solución del polímero de copolímero de estireno-anhídrido maleico. A continuación, se añadieron 37 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la solución de polímero, y se hicieron reaccionar a 140 °C durante 7 horas. La solución de polímero después de la reacción de imidización se alimentó a una extrusora de husillo de ventilación, y se eliminaron los componentes volátiles, obteniéndose el copolímero a base de maleimida (A-1) en forma de gránulos. El contenido del componente volátil en el copolímero a base de maleimida (A-1) fue de 740 µg/g de estireno. Las unidades constituyentes fueron 46 % en masa de la unidad de estireno, 53 % en masa de la unidad de N-fenilmaleimida, 1 % en masa de la unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida por DSC fue de 197 °C. El peso molecular promedio en peso fue de 131.000.

<Ejemplo de fabricación de una resina de ABS>

25 La resina de ABS se preparó por el método de polimerización por injerto en emulsión. A un reactor equipado con un agitador, se añadieron 97 partes en masa de látex de polibutadieno (concentración de sólidos: 50 % en masa, diámetro medio de partícula: 0,3 µm), 12 partes en masa de un látex de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno del 24 % en masa (concentración de sólidos: 70 % en masa, diámetro medio de partícula: 0,5 µm), 1 parte en masa de estearato de sodio, 0,2 partes en masa de formaldehído sulfoxilato de sodio, 0,01 partes en masa de ácido etilendiaminotetraacético tetrasódico, 0,005 partes en masa de sulfato ferroso, y 200 partes de agua pura. La temperatura se elevó hasta 50 °C. A continuación se añadieron continuamente por separado 43 partes en masa de una mezcla de monómeros de 75 % en masa de estireno y 25 % en masa de acrilonitrilo, 0,2 partes en masa de t-dodecil mercaptano, 0,06 partes en masa de peroxiacetato de t-butilo durante 5 horas. Después de completar la adición por separado, se añadieron 0,04 partes en masa de diisopropil enesemóxido y la polimerización se completó a 70 °C durante 2 horas para obtener un látex de resina de ABS. Al látex obtenido, se añadieron 0,3 partes de Irganox 1076 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.). La coagulación se llevó a cabo utilizando sulfato de magnesio y ácido sulfúrico, de modo que el pH de la suspensión en el momento de la solidificación fue de 6,8. Después de lavar y deshidratar, se llevó a cabo el secado y se obtuvo una resina de ABS en polvo. El contenido de polímero de caucho es del 57 % en masa, basado en la relación de formación de compuestos de las materias primas. En la unidad constituyente, excluyendo el polímero de caucho, la unidad de estireno era del 75 % en masa y la unidad de acrilonitrilo era del 25 % en masa, según lo medido por RMN. A partir de la observación en microscopio electrónico de transmisión después de formar la composición de resina, la resina de ABS se dispersó en forma de partículas y el diámetro de partícula promedio en volumen fue de 0,4 µm. La cantidad de componentes volátiles en la resina de ABS fue de 6.000 µg/g de estireno y acrilonitrilo, que es menor que el límite inferior de detección (30 µg/g).

45 <Ejemplo de fabricación de una resina de SAN>

La resina de SAN se preparó por polimerización continua en masa. Se usó un tanque agitador de tipo tanque de mezcla completo como reactor y se realizó la polimerización con una capacidad de 20 l. Se preparó una solución de materia prima que contenía 60 % en masa de estireno, 22 % en masa de acrilonitrilo, 18 % en masa de etilbenceno y se alimentó continuamente al reactor a un caudal de 6,5 l/h. Además, con respecto a la solución de materia prima, se añadieron continuamente a la línea de alimentación de la solución de materia prima 160 ppm de monocarbonato de t-butil peroxiisopropilo como iniciador de la polimerización y 400 ppm de n-dodecil mercaptano como agente de transferencia de la cadena. La temperatura de reacción del reactor se ajustó a 145 °C. La solución de polímero retirada continuamente del reactor se suministró a un tanque de desvolatilización al vacío equipado con un precalentador para separar estireno, acrilonitrilo, y etilbenceno sin reaccionar. La temperatura del precalentador se ajustó de modo que la temperatura del polímero en el tanque de desvolatilización fuera de 225 °C y la presión en el tanque de desvolatilización fuera de 0,4 kPa. El polímero se extrajo del tanque de desvolatilización al vacío mediante una bomba de engranajes, se extruyó en forma de hebra, se enfrió con agua de enfriamiento y a continuación se cortó para obtener una resina de SAN granulada. La cantidad de componentes volátiles en el copolímero de resina de SAN fue de 680 µg/g de estireno, 60 µg/g de acrilonitrilo, y 750 µg/g de etilbenceno. Las unidades constituyentes fueron 74 % en masa de la unidad de estireno y 26 % en masa de la unidad de acrilonitrilo, además, el peso molecular promedio en peso fue de 145.000.

65 <Copolímero de αMS-AN>

Como copolímero de α -metilestireno-acrilonitrilo (copolímero de α MS-AN), se usó un producto disponible en el mercado. La cantidad de componentes volátiles en el copolímero α MS-AN fue de 1.150 μ g/g de α -metilestireno y 130 μ g/g de acrilonitrilo. Además, las unidades constituyentes eran 67 % en masa de la unidad de α -metilestireno y 33 % en masa de la unidad de acrilonitrilo. El peso molecular promedio en peso fue de 95.000.

5 < Ejemplo 1-4, Ejemplo comparativo 1~3 >

10 Un copolímero a base de maleimida, una resina de ABS, una resina de SAN y un copolímero de α -metilestireno-acrilonitrilo se amasaron en estado fundido y se desvolatilizaron y extruyeron usando un extrusor de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 1 para obtener una composición de resina. Se utilizó una extrusora de doble husillo (TEM-35B fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.) como extrusora. Como parte constituyente de la extrusora, se proporcionó una parte de amasado para el amasado en estado fundido de cada resina, y a continuación se proporcionó una parte de amasado para añadir agua y el amasado, y a continuación se proporcionó una parte de desvolatilización. La temperatura de extrusión (la temperatura del cilindro de la parte de amasado y la parte de desvolatilización) se ajustó a la temperatura establecida que se muestra en la Tabla 1, y la extrusión se realizó a una velocidad de rotación del husillo de 250 rpm y a una velocidad de alimentación de 30 Kg/hora. Se añadió agua para obtener un 0,5 % en masa con respecto a la velocidad de alimentación, y la presión en la parte de desvolatilización fue de 10 mmHg. La composición de resina obtenida se evaluó como sigue. Los resultados de la evaluación se muestran en las Tablas 1 y 2.

20 (El índice de fluidez de la masa fundida)

El índice de fluidez de la masa fundida se mide a 220 °C a 98N, de acuerdo con la norma JIS K7210.

25 (Temperatura de reblandecimiento Vicat)

La temperatura de reblandecimiento Vicat se mide de acuerdo con la norma JIS K7206. En el presente documento, se usó el método 50 (carga: 50N, velocidad de programación: 50 °C/hora), y se usó una muestra de ensayo que tiene un tamaño de 10mm x 10mm y un espesor de 4 mm. El analizador HDT&VSPT fabricado por Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. fue el utilizado como dispositivo de medición.

30 (Temperatura de deflexión bajo carga)

La temperatura de deflexión bajo carga se mide mediante el método en plano (tensión 1,8 MPa) con una muestra de ensayo que tiene un tamaño de 80 mm x 10 mm y un espesor de 4 mm, de acuerdo con la norma JIS K 7190-1, -2. El analizador HDT&VSPT fabricado por Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. fue el utilizado como dispositivo de medición.

(Resistencia al impacto Charpy)

40 La resistencia al impacto Charpy se midió usando una muestra de ensayo con muesca de acuerdo con la norma JIS K 7111-1, y se adoptó una dirección de golpeo de lado. Se utilizó un medidor de impacto digital fabricado por Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. como máquina de medición.

45 (La cantidad de los componentes volátiles)

La cantidad de copolímero a base de maleimida, resina de ABS, resina de SAN, copolímero de α -metilestireno-acrilonitrilo, componentes volátiles en la composición de resina se midieron mediante cromatografía de gases. En la medición del estireno (Sty), del copolímero de α -metilestireno-acrilonitrilo (AMS) y del etilbenceno (EB), se pesó de 0,3 a 0,4 g de composición de resina en un matraz Erlenmeyer de 50 ml y se disolvió con 10 ml de DMF que contiene un patrón interno (ciclopentanol) como pretratamiento y se llevó a cabo en las siguientes condiciones.

50 Nombre del dispositivo: GC-12A fabricado por Shimadzu Corporation
 Detector: FID
 Columna: columna de vidrio de 3 m (relleno: fase líquida PEG 20 M + TCEP(15+5))
 Temperatura: INY 150 °C DET 150 °C Columna 115 °C
 Volumen de inyección: 1 μ l

60 En la medición del acrilonitrilo (AN), se pesó de 0,5 a 0,7 g de composición de resina en un matraz Erlenmeyer de 50 ml y se disolvió con 10 ml de DMF que contiene un patrón interno (o-xileno) como pretratamiento y se llevó a cabo en las siguientes condiciones.

Nombre del dispositivo: GC-12A fabricado por Shimadzu Corporation
 Detector: FID
 Columna: columna de vidrio de 1 m (relleno: fase líquida PEF 20 M + TCEP (15+5) + SE 30)
 Temperatura: INY 150 °C DET 150 °C Columna 115 °C
 Volumen de inyección: 1 μ l

(Cantidad total de COV)

5 La cantidad total de COV de acuerdo con la norma VDA 277 se midió usando un cuerpo moldeado obtenido por moldeo por inyección de la resina del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1. Se preparó una placa de superficie de espejo que tenía una longitud de 90 mm, un ancho de 50 mm y un espesor de 2 mm utilizando una máquina de moldeo por inyección de IS-50EPN fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd. a una temperatura del cilindro de 250 °C y 270 °C, y una temperatura de moldeo de 70 °C. Usando la placa de superficie de espejo obtenida, se midió la cantidad total de VOC de acuerdo con la norma VDA 277 y los resultados se muestran en la Tabla 2.

10

[Tabla 1]

Tabla 1		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Constitución	Copolímero a base de maleimida (A-1)	21	21	21	-	-	-	-
	Copolímero a base de maleimida (A-2)	-	-	-	19	-	-	-
	Copolímero de α MS-AN	-	-	-	-	72	72	-
	Resina de ABS	28	28	28	28	28	28	28
	Resina de SAN	51	51	51	53	-	-	72
	Sty	2235	2235	2235	2181	1680	1680	2170
	EB	383	383	383	398	ND	ND	540
	AN	31	31	31	32	94	94	80
	AMS	ND	ND	ND	ND	828	828	ND
	Total	2648	2648	2648	2610	2602	2602	2789
Temperatura de extrusión	280	260	240	280	280	280	240	280
Índice de fluidez de la masa fundida (220 °C, 98N)	5,7	5,6	5,7	3,6	3,0	3,0	2,8	12,4
Temperatura de reblandecimiento Vicat	115	115	115	115	115	115	115	102
Temperatura de deflexión bajo carga	95	95	95	95	95	95	95	81
Resistencia al impacto Charpy	22	22	22	22	21	21	23	23
Sty	260	370	480	250	240	240	410	260
EB	60	70	80	60	ND	ND	ND	70
AN	ND	ND	ND	ND	80	80	60	ND
AMS	ND	ND	ND	ND	600	600	580	ND
Total	320	440	500	310	920	920	1050	330
Resultados de la evaluación								

[Tabla 2]

Tabla 2			Ejemplo 1			Ejemplo comparativo 1		
			Gránulos extruidos	Moldeado a 250 °C	Moldeado a 270 °C	Gránulos extruidos	Moldeado a 250 °C	Moldeado a 270 °C
La cantidad de componente volátil después del moldeo por inyección	Sty	µg/g	260	230	220	240	210	210
	EB	µ g/g	60	60	50	ND	ND	ND
	AN	µ g/g	ND	ND	ND	80	80	100
	AMS	µ g/g	ND	ND	ND	600	700	820
	Total	µg/g	320	280	270	920	990	1130
Cantidad total de COV (VDA277)		µ gC/g	-	21	18	-	61	74

5 De acuerdo con los resultados de la Tabla 1, en los ejemplos que usan el copolímero a base de maleimida, la cantidad de componente volátil puede reducirse, y la resistencia al calor y la resistencia al impacto son excelentes. Por otro lado, el ejemplo comparativo que usa el copolímero de αMS-AN contiene muchos componentes volátiles, en particular, Por otro lado, en particular, la reducción del componente volátil α-metilestireno es difícil de llevar a cabo. De acuerdo con los resultados de la Tabla 2, en el ejemplo, el componente volátil no aumenta en el proceso de moldeo, mientras que en el ejemplo comparativo si aumenta. Además, en el artículo moldeado de ejemplo, la cantidad total de COV se suprime para que sea un nivel bajo.

10 **Aplicabilidad industrial**

15 Cuando se usa la composición de resina de la presente invención, es posible reducir los COV disipados del artículo moldeado, y también es excelente tanto en resistencia al calor como en resistencia al impacto, por lo que es adecuada para automóviles, electrodomésticos, equipos de OA, materiales de construcción residenciales, o necesidades diarias.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina resistente al calor que comprende:
 - 5 un copolímero a base de maleimida (A) que tiene una unidad monomérica a base de maleimida y una unidad monomérica a base de estireno, y una resina (B), en donde la resina (B) es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de ASA, resina de AES, y resina de SAN, caracterizada por que la cantidad de un componente volátil es menos de 500 µg/g.
 - 10 2. La composición de resina resistente al calor de la reivindicación 1, en donde la cantidad de copolímero a base de maleimida (A) es del 5 al 45 % en masa, y la cantidad de la resina (B) es del 95 al 55 % en masa.
 - 15 3. La composición de resina resistente al calor de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el copolímero a base de maleimida (A) comprende del 40 al 70 % en masa de una unidad monomérica a base de maleimida, del 20 al 60 % en masa de una unidad monomérica a base de estireno, y del 0 al 10 % en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado.
 - 20 4. La composición de resina resistente al calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la temperatura de deflexión bajo carga es de 85 °C o más.
 5. La composición de resina resistente al calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cantidad total de COV medida de acuerdo con la norma VDA 277 es menos de 50 µgC/g.
 - 25 6. Un artículo moldeado obtenido moldeando la composición de resina resistente al calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
 7. Un método para producir una composición de resina resistente al calor que comprende una etapa de amasado en estado fundido y extrusión con desvolatilización de una resina a base de maleimida (A) y una resina (B) con una extrusora para reducir la cantidad de un componente volátil a menos de 500 µg/g, en donde la resina (B) es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de ASA, resina de AES, y resina de SAN.
 - 30 8. El método para producir una composición de resina resistente al calor de la reivindicación 7, en donde la extrusión con desvolatilización se lleva a cabo en una condición de añadir agua en la resina fundida obtenida mediante amasado en estado fundido.
 - 35 9. El método para producir una composición de resina resistente al calor de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en donde la extrusión con desvolatilización se lleva a cabo en una condición de ajuste de la temperatura del cilindro de hasta 240 °C o más.