



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 805**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/24** (2006.01)

**C08L 55/02** (2006.01)

**C08F 253/00** (2006.01)

**C08F 279/02** (2006.01)

**C08F 279/04** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05779929 .8**

96 Fecha de presentación : **25.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1778737**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54

Título: **Método para preparar una resina termoplástica reforzada con caucho y composición de resina termoplástica reforzada con caucho que usa la misma.**

30

Prioridad: **19.08.2004 KR 10-2004-0065376**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.05.2011**

73

Titular/es: **LG CHEM Ltd.**  
**Lg Twin Towers, East Tower**  
**20, Yeouido-dong, Yeongdeungpo-gu**  
**Seoul 150-721, KR**

72

Inventor/es: **Lee, Jun-Tae;**  
**Yoo, Keun-Hoon;**  
**Lee, Chan-Hong;**  
**Kim, Hyun-Do y**  
**Kim, Chnag-Mook**

74

Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 358 805 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

Método para preparar una resina termoplástica reforzada con caucho y composición de resina termoplástica reforzada con caucho que usa la misma.

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un método para preparar una resina termoplástica reforzada con caucho, una resina termoplástica reforzada con caucho preparada mediante el mismo método y una composición de resina termoplástica reforzada con caucho que usa la misma, en donde la resina termoplástica reforzada con caucho tiene un excelente cerramiento por calor y estabilidad térmica manteniendo buenas propiedades mecánicas.

**Antecedentes técnicos**

- 10 La resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno con un componente de caucho añadido para mejorar la resistencia a impacto del copolímero acrilonitrilo-estireno, que tiene estabilidad dimensional, procesabilidad y resistencia química buenas se usa ampliamente como materiales para carcasas de monitores, carcasas de máquinas de juegos, electrodomésticos, máquinas de oficina y carcasas de luces de automóvil.

- 15 Para dispersar el componente de caucho en el copolímero de acrilonitrilo-estireno en la preparación de la resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno, o se hace una polimerización en solución con un componente de caucho disuelto en acrilonitrilo y estireno como monómeros, y un solvente, o se hace polimerización de injerto con acrilonitrilo y estireno en el látex de caucho preparado mediante polimerización en emulsión.

- 20 La resistencia a impacto, resistencia química, brillo, procesabilidad, cerramiento por calor, estabilidad térmica, etc., de las resinas termoplásticas reforzadas con caucho preparadas mediante polimerización en emulsión muestran gran diferencia dependiendo de la morfología del caucho, contenido en gel y peso molecular, relación de injerto y composición de monómeros del copolímero injertado en el látex de caucho.

La mayoría de las resinas termoplásticas reforzadas con caucho que se emplean en la actualidad no tienen buen cerramiento por calor, mientras que se han mejorado su resistencia a impacto, resistencia química, brillo y procesabilidad.

- 25 El cerramiento por calor es la propiedad requerida para hacer una forma final de producto calentando las secciones de las partes moldeadas y uniéndolas. Requiere superficies limpias de las secciones que se unen.

Para tener buena resistencia a impacto, resistencia química, brillo, propiedades mecánicas tal como procesabilidad etc., de las resinas termoplásticas reforzadas con caucho, se divulgan tecnologías con respecto a varias morfologías de caucho y contenido en gel.

- 30 En general, las resinas termoplásticas reforzadas con caucho se preparan mezclando un copolímero de injerto preparado mediante copolimerización de uno o más monómeros en un látex de caucho polimerizado en emulsión y un copolímero estirénico preparado mediante polimerización en masa o polimerización en solución. Se han producido aquí varios tipos de copolímeros estirénicos preparados mediante polimerización en masa o polimerización en solución con diversas composiciones de monómeros y pesos moleculares dependiendo de las características de la resina termoplástica reforzada con caucho como producto final. En particular su composición de monómeros tiene tal intervalo amplio de contenido en acrilonitrilo como desde el 22 al 34% en peso.

- 40 En las publicaciones de patente de Corea accesibles al público Nos. 2002-7010992 y 2002-7010993, la composición de monómeros del copolímero injertado en el látex de caucho tiene la relación de acrilonitrilo a estireno de 27/73 en peso. Esta relación de la composición de monómeros es para tener mezcla eficaz de un copolímero de injerto preparado mediante polimerización en emulsión y varios copolímeros estirénicos preparados mediante polimerización en masa o polimerización en solución.

- 45 Dicha publicación de patente de Corea accesible al público No. 2002-7010992 (Solicitud internacional No. PCT/EP2001/01494) divulga el uso de una mezcla que comprende un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,15 a 0,22  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 50 al 85% en peso y un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,26 a 0,34  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 45 al 70% en peso.

Asimismo, dicha publicación de patente de Corea accesible al público No. 2002-7010993 (Solicitud internacional No. PCT/EP2001/01493) divulga el uso de la mezcla que comprende un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,25 a 0,31  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 45 al 70% en peso y un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,36 a 0,46  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 60 al 85% en peso.

- 50 Sin embargo, dichas invenciones divulgadas se refieren solo a buena resistencia a impacto, procesabilidad y brillo, y no se refieren a cerramiento por calor.

El documento US 2003/0036586 A1 divulga composiciones de moldeado de ABS, en donde los polímeros de injerto de caucho contienen 3 redes de polímeros de butadieno de tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula y contenido en gel definidos, y en donde se ha producido al menos un látex de polibutadieno mediante polimerización con semilla.

5 Los presentes inventores estudiaron diligentemente para resolver dichos problemas de la técnica anterior y completaron la presente invención al descubrir que se pueden mejorar el cerramiento por calor y estabilidad térmica sin deteriorar la resistencia a impacto, resistencia química, brillo, propiedades mecánicas tal como procesabilidad de una composición de resina termoplástica reforzada con caucho, en la base de 100 partes en peso de monómero total usado para preparar un copolímero de injerto, usando la mezcla que comprende de 10 a 30 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,08 a 0,16  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 65 al 95% en peso y de 15 a 45 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,26 a 0,34  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 55 al 85% en peso, manteniendo la relación en peso del compuesto de cianuro de vinilo incluyendo acrilonitrilo a un compuesto aromático de vinilo incluyendo estireno de 16/84 a 24/76 como una composición de monómero injertada en el látex de caucho y ajustando la relación de injerto del copolímero de injerto, es decir, resina termoplástica reforzada con caucho, desde 25 a 65.

### Divulgación de la invención

El propósito de la presente invención es proporcionar un método para preparar una resina termoplástica reforzada con caucho, una resina termoplástica reforzada con caucho mediante el mismo, y una composición de resina termoplástica reforzada con caucho que usa la misma, en donde la resina termoplástica reforzada con caucho tiene cerramiento por calor y estabilidad térmica excelentes manteniendo buena resistencia a impacto, resistencia química, brillo y propiedades mecánicas tal como procesabilidad.

Más específicamente, un método para preparar la resina termoplástica reforzada con caucho de la presente invención se caracteriza en que comprende,

25 en la base de 100 partes en peso de monómero total que incluye los látex de caucho usados para preparar un copolímero de injerto,

- a) la fase de cargar en un reactor de polimerización de 45 a 65 partes en peso de la mezcla que comprende de 10 a 30 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,08 a 0,16  $\mu\text{m}$  y contenido en gel del 65 al 95% en peso y de 15 a 45 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,26 a 0,34  $\mu\text{m}$  y contenido en gel del 55 al 85% en peso, de 5 a 15 partes en peso de compuesto aromático de vinilo, de 1 a 6 partes en peso de compuesto de cianuro de vinilo, de 0,3 a 0,8 partes en peso de emulsionante, de 100 a 150 partes en peso de agua desionizada y de 0,1 a 1,0 partes en peso de agente de control de peso molecular, subir la temperatura del reactor de polimerización hasta 40 a 50°C, empezar la reacción de polimerización cargando iniciador peróxido y activador y subir lentamente la temperatura del reactor de polimerización hasta 60 a 70°C;
- 35 b) la fase, después de 30 a 60 minutos desde el inicio de la polimerización y cuando la conversión de monómeros de la reacción de polimerización en la fase a) alcanza del 70 al 90%, de cargar la emulsión de monómeros que comprende de 20 a 30 partes en peso de compuesto aromático de vinilo, de 5 a 10 partes en peso de compuesto de cianuro de vinilo, de 0,5 a 1,5 partes en peso de emulsionante y de 20 a 30 partes en peso de agua desionizada, e iniciador peróxido en el reactivo de dicha fase a) durante 1 a 3 horas de forma continua, y mantener la temperatura del reactor de polimerización en el intervalo de 70 a 80°C; y
- 40 c) la fase, después de terminar la carga de la emulsión de monómeros e iniciador peróxido en dicha fase b), de cargar de nuevo iniciador peróxido y activador de una vez y polimerizarlo a 70 a 80°C durante 1 a 2 horas, en donde la conversión de monómero es del 99% o más,

45 y la relación de peso de compuesto de cianuro de vinilo al compuesto aromático de vinilo en dichas fases a) y b) es de 16/84 a 24/76, y la relación de injerto de copolímero injertado en el látex de caucho es desde 25 a 65.

De aquí en adelante, el método de preparación según la presente invención se describirá adicionalmente.

Aunque el método de preparación de la presente invención emplea dos tipos de látex de caucho como las publicaciones de patente de Corea accesibles al público Nos. 2002-7010992 y 2002-7010993, la presente invención usa de 45 a 65 partes en peso de la mezcla que comprende de 10 a 30 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,08 a 0,16  $\mu\text{m}$  y contenido en gel del 65 al 95% en peso y de 15 a 45 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,26 a 0,34  $\mu\text{m}$  y contenido en gel del 55 al 85% en peso, para mejorar el cerramiento por calor sin deteriorar la resistencia a impacto, resistencia química, brillo, propiedades mecánicas tal como procesabilidad.

55 Si se usan menos de 10 partes en peso del látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,08 a 0,16  $\mu\text{m}$  y contenido en gel del 65 al 95%, el brillo y cerramiento por calor empeoran. Si se usan más de 30 partes en peso, la resistencia a impacto, procesabilidad y estabilidad térmica empeoran.

A diferencia de dichas invenciones divulgadas, el método de preparación según la presente invención mejora el cerramiento por calor del producto final, composición de resina termoplástica reforzada con caucho, manteniendo que la relación en peso del compuesto de cianuro de vinilo al compuesto aromático de vinilo como la composición de monómero injertada en el látex de caucho sea de 16/84 a 24/76.

5 Si la relación en peso del compuesto de cianuro de vinilo en la composición de monómero del copolímero injertado en el látex de caucho es menor de dicho intervalo, el brillo y el cerramiento por calor del producto final, composición de resina termoplástica reforzada con caucho, empeoran drásticamente. Si es mayor de dicho intervalo, el cerramiento por calor empeora.

10 Además, el cerramiento por calor y estabilidad térmica mejoran en esta invención manteniendo la buena resistencia a impacto, resistencia química, brillo y procesabilidad al ajustar la relación de injerto del copolímero de injerto para que sea de 25 a 65. Si la relación de injerto es menor de 25, el brillo y la estabilidad térmica del producto final, composición de resina termoplástica reforzada con caucho, empeoran. Si la relación de injerto es mayor de 65, el cerramiento por calor empeora.

15 El compuesto aromático de vinilo que se puede usar en dichas fases a) y b) puede ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en estireno, alfa-metilestireno, alfa-etilestireno y para-metilestireno, y en particular es preferible estireno.

El compuesto de cianuro de vinilo que se puede usar en dichas fases a) y b) puede ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo, y en particular es preferible acrilonitrilo.

20 Se puede usar un tercer monómero además del compuesto aromático de vinilo y el compuesto de cianuro de vinilo en dichas fases a) y b). El tercer monómero puede ser un monómero de vinilo en pequeña cantidad tal como maleimida, N-metilmaleimida, N-etilmaleimida, N-propilmaleimida, N-fenilmaleimida, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, anhídrido maleico y una mezcla de los mismos.

25 El iniciador peróxido que se puede usar en dichas fases a), b) y c) puede ser un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, etc., o un peróxido inorgánico tal como sal persulfato de potasio o sal persulfato de sodio. Se puede usar como un único compuesto o una mezcla de los mismos.

30 El uso total de dicho iniciador peróxido puede ser de 0,05 a 0,5 partes en peso. En el uso total de dicho iniciador peróxido, se puede usar del 30 al 50% en peso en dicha fase a), del 30 al 50% en peso en dicha fase b) y del 10 al 20% en peso en dicha fase c).

El activador en dichas fases a) y c) puede ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en formaldehidosulfoxilato de sodio, etilendiaminotetraacetato de sodio, sulfato ferroso, dextrosa, pirofosfato de sodio y sulfito de sodio.

35 Dicho activador puede incluir de 0,03 a 0,3 partes en peso de dextrosa, de 0,03 a 0,3 partes en peso de pirofosfato de sodio y de 0,001 a 0,01 partes en peso de sulfito de sodio. En el uso total de dicho activador, se puede usar del 60 al 80% en peso en dicha fase a) y del 20 al 40% en peso en dicha fase c).

Dicho emulsionante puede ser un único compuesto o una mezcla de compuestos seleccionados del grupo que consiste en sulfonato de alquilarilo, alquilsulfato de metal alcalino, éster de alquilo sulfonado, jabón de ácido graso y sal alcalina de ácido rosínico.

40 Los mercaptanos se usan con frecuencia como un agente de control de peso molecular y es preferible el mercaptano de dodecilo terciario. El uso del agente de control de peso molecular puede ser de 0,1 a 1,0 partes en peso.

La forma en polvo de la resina termoplástica reforzada con caucho se puede obtener por coagulación, lavado, deshidratado y secado del látex polimerizado mediante el método de la presente invención con un coagulante ampliamente conocido tal como ácido sulfúrico,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$  o  $Al_2(SO_4)_3$ .

45 La presente invención también proporciona la composición de resina termoplástica reforzada con caucho, en la base de 100 partes en peso de composición de resina termoplástica reforzada con caucho, que comprende a) de 20 a 80 partes en peso de la resina termoplástica reforzada con caucho preparada mediante el método de la presente invención, y b) de 20 a 80 partes en peso del copolímero estirénico de peso molecular medio en peso de 80.000 a 200.000.

50 Dicho copolímero estirénico se puede preparar mediante polimerización en masa o polimerización en solución, y la relación en peso del compuesto de cianuro de vinilo en la composición de monómero es preferiblemente de 20 a 35.

Específicamente el copolímero estirénico en dicha fase b) puede ser un copolímero acrilonitrilo-estireno que tiene un contenido de acrilonitrilo del 20 al 35% en peso, terpolímero de acrilonitrilo-estireno-alfa-metilestireno que tiene

un contenido de acrilonitrilo del 20 al 35% en peso, contenido de alfa-metilestireno del 60 al 70% en peso y contenido en estireno del 1 al 10% en peso o una mezcla de los mismos.

5 Dicha composición de resina termoplástica reforzada con caucho puede incluir además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en estabilizador de luz, lubricante, absorbente de UV, plastificante, colorante, retardador de llama, agente reforzante, compatibilizante, agente espumante, polvo de madera, relleno, polvo de metal, bactericida, fungicida, aceite de silicona y agente acoplante.

### Modos para llevar a cabo la invención

De aquí en adelante, la presente invención se describirá adicionalmente en los siguientes ejemplos, pero el ámbito de la presente invención no está limitado a estos ejemplos.

10 <Preparación de resina termoplástica reforzada con caucho>

#### Ejemplo 1

15 En un reactor de polimerización instalado con un equipo de calentamiento se cargaron 20 partes en peso de un látex de caucho que tenía un diámetro medio de partícula de 0,095 µm y contenido en gel del 83% en peso, 35 partes en peso de un látex de caucho que tenía un diámetro medio de partícula de 0,31 µm y contenido en gel del 75% en peso, 120 partes en peso de agua desionizada, 3,0 partes en peso de acrilonitrilo, 12 partes en peso de estireno, 0,5 partes en peso de rosinato de potasio y 0,1 partes en peso de mercaptano de dodecilo terciario. La temperatura del reactor se subió después.

20 Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 45°C, la reacción de polimerización se inició cargando 0,1 partes en peso de hidroperóxido de butilo terciario y 0,25 partes en peso de un activador que comprendía dextrosa, pirofosfato de sodio y sulfato ferroso en la relación de 50/40/1. La temperatura del reactor se subió después a 70°C en 60 minutos. La conversión de polimerización aquí fue del 73% (fase a).

25 En un equipo de mezcla separado, se preparó una emulsión mezclando 6 partes en peso de acrilonitrilo, 24 partes en peso de estireno, 25 partes en peso de agua desionizada y 1,2 partes en peso de rosinato de potasio. Esta emulsión de monómeros se cargó de forma continua en el reactor durante aproximadamente 2 horas. Se cargaron en el reactor de forma continua por separado 0,15 partes en peso de hidroperóxido de butilo terciario durante aproximadamente 2 horas. La temperatura de polimerización aquí se mantuvo a 70°C (fase b).

30 Después de completar la carga de la emulsión de monómeros, se cargaron 0,12 partes en peso de un activador que comprendía dextrosa, pirofosfato de sodio y sulfato ferroso en una relación de 50/40/1, y 0,05 partes en peso de hidroperóxido de butilo terciario de una vez. La temperatura del reactor se subió luego a 80°C en una hora y la reacción se terminó. La conversión de polimerización aquí fue del 99% (fase c).

En el látex completamente reaccionado se cargaron 0,7 partes en peso de IR-1076 (un antioxidante de tipo fenol bloqueado fabricado por Ciba). La resina termoplástica reforzada con caucho en forma de polvo se obtuvo por coagulación con solución de ácido sulfúrico al 10%, lavado y secado.

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho así obtenida fue 48.

35 Para medir la relación de injerto, se disolvió el copolímero estirénico no injertado en el componente de caucho mezclando 2 g de resina termoplástica reforzada con caucho en forma de polvo en 100 ml de acetona durante 24 horas con agitación. Después se separaron sol y gel por ultracentrífuga. La relación de injerto se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Relación de injerto} = \left[ \frac{\text{Peso del gel} - \text{peso del caucho}}{\text{peso del caucho}} \right] \times 100$$

#### Ejemplo 2

45 En un reactor de polimerización instalado con un equipo de calentamiento se cargaron 20 partes en peso de un látex de caucho que tenía un diámetro medio de partícula de 0,12 µm y contenido en gel del 89% en peso, 40 partes en peso de un látex de caucho que tenía un diámetro medio de partícula de 0,30 µm y contenido en gel del 74% en peso, 120 partes en peso de agua desionizada, 3,5 partes en peso de acrilonitrilo, 11,5 partes en peso de estireno, 0,5 partes en peso de rosinato de potasio y 0,1 partes en peso de mercaptano de dodecilo terciario. La temperatura del reactor se subió después.

50 Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 45°C, la reacción de polimerización se inició cargando 0,1 partes en peso de hidroperóxido de butilo terciario y 0,25 partes en peso de un activador que comprendía dextrosa, pirofosfato de sodio y sulfato ferroso en la relación de 50/40/1. La temperatura del reactor se subió después a 70°C en 60 minutos. La conversión de polimerización aquí fue del 73% (fase a).

En un equipo de mezcla separado, se preparó una emulsión mezclando 7,2 partes en peso de acrilonitrilo, 22,8 partes en peso de estireno, 25 partes en peso de agua desionizada y 1,2 partes en peso de rosinato de potasio. Esta

emulsión de monómeros se cargó de forma continua en el reactor durante aproximadamente 2 horas. Se cargaron en el reactor de forma continua por separado 0,15 partes en peso de hidroperóxido de cumeno durante aproximadamente 2 horas. La temperatura de polimerización aquí se mantuvo a 70°C (fase b).

De aquí en adelante, la fase c y el proceso de coagulación, lavado y secado fue igual que en el ejemplo 1.

5 La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho obtenida de esta manera fue 46.

#### Ejemplo 3

La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en ejemplo 1 excepto que se usó hidroperóxido de cumeno como iniciador peróxido en la fase b).

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho obtenida de esta manera fue 56.

10 Ejemplo 4

La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en ejemplo 1 excepto que se usó hidroperóxido de diisopropilbenceno como iniciador peróxido en la fase b).

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho obtenida de esta manera fue 63.

#### Ejemplo 5

15 La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en ejemplo 1 excepto que se cargó en el reactor de forma continua durante 90 minutos una emulsión preparada por separado, y, por separado, se cargó de forma continua durante 90 minutos hidroperóxido de cumeno en lugar de hidroperóxido de butilo terciario, y la temperatura de polimerización se subió lentamente hasta 75°C en la fase b).

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho obtenida de esta manera fue 51.

20 Ejemplo comparativo 1

La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 5 partes en peso de un látex de caucho que tenía un diámetro medio de partícula de 0,095 µm y un contenido en gel del 83% en peso y 50 partes en peso de un látex de caucho que tenía un diámetro medio de partícula de 0,31 µm y un contenido en gel del 75% en peso en la fase a).

25 La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho así obtenida fue 32.

#### Ejemplo comparativo 2

30 La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 35 partes en peso de un látex de caucho que tenía un diámetro medio de partícula de 0,095 µm y un contenido en gel del 83% en peso y 20 partes en peso de un látex de caucho que tenía un diámetro medio de partícula de 0,31 µm y un contenido en gel del 75% en peso en la fase a).

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho así obtenida fue 67.

#### Ejemplo comparativo 3

35 La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usaron 4,2 partes en peso de acronitrilo y 10,8 partes en peso de estireno en la fase a) y se usaron 8,4 partes en peso de acronitrilo y 21,6 partes en peso de estireno en la fase b).

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho así obtenida fue 52.

#### Ejemplo comparativo 4

40 La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usaron 2,1 partes en peso de acronitrilo y 12,9 partes en peso de estireno en la fase a) y se usaron 4,2 partes en peso de acronitrilo y 25,8 partes en peso de estireno en la fase b).

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho así obtenida fue 52.

#### Ejemplo comparativo 5

La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó sal persulfato de potasio como iniciador peróxido en cada fase.

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho así obtenida fue 24.

#### Ejemplo comparativo 6

5 La resina termoplástica reforzada con caucho se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cargó en el reactor de forma continua durante 3 horas una emulsión preparada por separado en la fase b), y, por separado, se cargó de forma continua durante 3 horas hidropéroxido de diisopropilbenceno, y la temperatura de polimerización aquí se subió lentamente a 75°C.

La relación de injerto de la resina termoplástica reforzada con caucho así obtenida fue 68.

<Preparación de copolímero estirénico>

#### Resina de copolímero estirénico 1

10 Se preparó un copolímero estireno-acrilonitrilo que tenía una relación en peso de estireno a acrilonitrilo de 72/28 y un peso molecular medio en peso de 110.000 mediante polimerización en solución.

#### Resina de copolímero estirénico 2

15 Se preparó un terpolímero estireno-alfa-metilestireno-acrilonitrilo que tenía una relación en peso de estireno a alfa-metilestireno a acrilonitrilo de 5/67/28 y un peso molecular medio en peso de 120.000 mediante polimerización en solución.

<Preparación de una composición de resina termoplástica reforzada con caucho>

Dicha composición de polímero se mezcló y formó en pellas según la relación dada en la tabla 1.

Se midieron las propiedades mecánicas, estabilidad térmica y cerramiento por calor con muestras de pruebas preparadas de las mismas. Los resultados de las pruebas se muestran en la tabla 2.

#### 20 Métodos de prueba

##### (1) Resistencia al impacto IZOD

Se midió la resistencia al impacto de IZOD según ASTM D256. El espesor de la muestra de prueba fue 1/4 de pulgada.

##### (2) Índice de fluidez

25 Se midió el índice de fluidez según ASTM D1238 en la condición de medida de 220°C y 10 kg de carga.

##### (3) Brillo de superficie

Se midió el brillo de superficie según ASTM D528 en un ángulo de 45 grados.

##### (4) Cerramiento por calor

30 El cerramiento por calor se expresó en unidad mm por la longitud de resina que permaneció en la superficie de contacto de la muestra y la placa de vidrio cuando la muestra de brillo de superficie se presionó contra la placa de vidrio a 350°C por 10 kg de carga durante 10 segundos, seguido por separarlas a una velocidad de 5 cm/minuto.

##### (5) Estabilidad térmica

35 Se midió la disminución del brillo de superficie cuando una resina se extruyó después de estar durante 15 minutos en el husillo del extrusor ajustado a 270°C. Cuanto menor es la relación de disminución del brillo de superficie, mejor es la estabilidad térmica del producto.

Tabla 1

Composición		E.6	E.7	E.8	E.9	E.10	C.7	C.8	C.9	C.10	C.11	C.12	E.11	E.12
RT	E.1	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-
	RC	E.2	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
	E.3	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E.4	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E.5	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	C.1	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
	C.2	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
	C.3	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
	C.4	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
	C.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
	C.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
RS	1	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	75

E.: Ejemplo, C.: Ejemplo comparativo

RTRC: Resina termoplástica reforzada con caucho

RS: resina estirénica.

5

Tabla 2

	Resistencia al impacto	Índice de fluidez	Brillo de superficie	Cerramiento por calor	Estabilidad térmica
E.6	22	15	95	0,0	10
E.7	23	15	95	0,0	10
E.8	24	16	96	0,2	8
E.9	25	17	97	0,2	8
E.10	22	15	95	0,0	10
C.7	19	13	85	2,0	5
C.8	14	18	98	0,0	50
C.9	23	17	97	1,5	10
C.10	19	13	82	0,0	30
C.11	10	8	60	0,0	15
C.12	24	18	98	1,5	8
E.11	17	12	99	0,0	10
E.12	18	13	99	0,0	10

E.: Ejemplo, C.: Ejemplo comparativo

**Aplicabilidad industrial**

5 Como es aparente de los datos de las pruebas de la composición de resina termoplástica reforzada con caucho dados en la anterior tabla 2, se pueden mejorar el cerramiento por calor y la estabilidad térmica de la composición de resina termoplástica reforzada con caucho según la presente invención manteniendo buena resistencia a impacto, procesabilidad y brillo de superficie.

Mientras que la presente invención se ha mostrado y descrito en particular con referencia a las formas de realización ejemplares de la misma, es aparente para los expertos en la materia que son posibles aquí varias modificaciones y revisiones sin separarse del ámbito de la presente invención. También es aparente que estas modificaciones y revisiones se incluyen en el límite de las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar la resina termoplástica reforzada con caucho caracterizado en que comprende en la base de 100 partes en peso de monómeros totales incluyendo látex de caucho usados para preparar copolímero de injerto,
  - a) la fase de cargar en un reactor de polimerización de 45 a 65 partes en peso de la mezcla que comprende de 10 a 30 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,08 a 0,16  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 65 al 95% en peso y de 15 a 45 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,26 a 0,34  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 55 al 85% en peso, de 5 a 15 partes en peso de un compuesto aromático de vinilo, de 1 a 6 partes en peso de un compuesto de cianuro de vinilo, de 0,3 a 0,8 partes en peso de un emulsionante, de 100 a 150 partes en peso de agua desionizada y de 0,1 a 1,0 partes en peso de un agente de control de peso molecular, subir la temperatura del reactor de polimerización hasta 40 a 50°C, empezar la reacción de polimerización cargando un iniciador peróxido y un activador, y subir lentamente la temperatura del reactor de polimerización hasta 60 a 70°C;
  - b) la fase, después de 30 a 60 minutos desde el inicio de la polimerización y cuando la conversión de monómeros de la reacción de polimerización en la fase a) alcanza del 70 al 90%, de cargar la emulsión de monómeros que comprende de 20 a 30 partes en peso de compuesto aromático de vinilo, de 5 a 10 partes en peso de compuesto de cianuro de vinilo, de 0,5 a 1,5 partes en peso de emulsionante y de 20 a 30 partes en peso de agua desionizada e iniciador peróxido en el reactivo de dicha fase a) durante 1 a 3 horas de forma continua, y mantener la temperatura del reactor de polimerización en el intervalo de 70 a 80°C; y
  - c) la fase, después de completar la carga de la emulsión de monómeros e iniciador peróxido en dicha fase b), de cargar de nuevo iniciador peróxido y activador de una vez y polimerizarlo a 70 a 80°C durante 1 a 2 horas, en donde la conversión de monómeros es del 99% o más,

y la relación en peso del compuesto de cianuro de vinilo a compuesto aromático de vinilo en dichas fases a) y b) es de 16/84 a 24/76 y la relación de injerto de copolímero injertado en el látex de caucho es desde 25 a 65.
2. El método para preparar la resina termoplástica reforzada con caucho según la reivindicación 1, en donde el compuesto aromático de vinilo comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en estireno, alfa-metilestireno, alfa-etilestireno y para-metilestireno.
3. El método para preparar la resina termoplástica reforzada con caucho según la reivindicación 1, en donde el compuesto de cianuro de vinilo comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.
4. El método para preparar la resina termoplástica reforzada con caucho según la reivindicación 1, en donde el iniciador peróxido comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un peróxido orgánico incluyendo hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de diisopropilbenceno, y un peróxido inorgánico incluyendo sal persulfato de potasio y sal persulfato de sodio.
5. El método para preparar la resina termoplástica reforzada con caucho según la reivindicación 1, en donde el emulsionante comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en sulfonato de alquilarilo, alquilsulfato de metal alcalino, éster de alquilo sulfonado, jabón de ácido graso y sal alcalina de ácido resínico.
6. Una resina termoplástica reforzada con caucho preparada por uno de los métodos según la reivindicación 1 a la reivindicación 5, en donde la resina termoplástica reforzada con caucho comprende de 10 a 30 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,08 a 0,16  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 65 al 95% en peso y de 15 a 45 partes en peso de un látex de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de 0,26 a 0,34  $\mu\text{m}$  y un contenido en gel del 55 al 85% en peso, y la relación en peso de un compuesto de cianuro de vinilo a un compuesto aromático de vinilo es de 16/84 a 24/76, en la base de 100 partes en peso de monómeros totales usados para preparar un copolímero de injerto y un látex de caucho, y la relación de injerto del mismo es desde 25 a 65.
7. Una composición de resina termoplástica reforzada con caucho que comprende
  - a) de 20 a 80 partes en peso de la resina termoplástica reforzada con caucho de la reivindicación 6; y
  - b) de 20 a 80 partes en peso del copolímero estirénico de peso molecular medio en peso de 80.000 a 200.000.
8. La composición de resina termoplástica reforzada con caucho según la reivindicación 7, en donde el copolímero estirénico es un copolímero acrilonitrilo-estireno que tiene un contenido de acrilonitrilo del 20 al 35% en peso, o un terpolímero acrilonitrilo-estireno-alfa-metilestireno que tiene un contenido de acrilonitrilo del 20 al 35% en peso, un contenido de alfa-metilestireno del 60 al 70% en peso y un contenido de estireno del 1 al 10% en peso, o una mezcla de los mismos.