

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 809**

51 Int. Cl.:

C08F 212/04 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)
C08F 222/04 (2006.01)
C08F 222/40 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08L 35/06 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2010 E 10731286 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2388282**

54 Título: **Maleimida copolímero, proceso para la producción del mismo, y composiciones de resina resistente al calor que los contienen**

30 Prioridad:

16.01.2009 JP 2009007380

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.12.2014

73 Titular/es:

**DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
(100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP**

72 Inventor/es:

**NOGUCHI TETSUO y
OZAWA KOICHI**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 525 809 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).

Maleimida copolímero, proceso para la producción del mismo, y composiciones de resina resistente al calor que los contienen5 **Descripción****CAMPO TÉCNICO**

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un copolímero de maleimida, un método de producción del mismo y una composición de resina resistente al calor que contiene el copolímero.

TRABAJOS ANTERIORES

15 **[0002]** Para mejorar la resistencia al calor de las resinas ABS convencionales, etc. se han utilizado copolímeros de maleimida como materiales que confieren resistencia al calor (Documento de Patente 1 y Documento de Patente 2). Sin embargo, debido a los monómeros residuales no polimerizados de maleimida, estos copolímeros de maleimida tienen una tonalidad amarilla, causando que las composiciones de resina ABS resistentes al calor que comprenden monómeros de maleimida también adquieran una tonalidad amarilla, así pues estos eran los problemas del color que parece no natural y de la colorabilidad pobre.

20 **[0003]** En vista de estos problemas, el Documento de Patente 3 propone un método para reducir los monómeros de maleimida residuales añadiendo polibutadieno líquido cuando se produce un copolímero de maleimida. Adicionalmente, el Documento de Patente 4 propone un material que confiere resistencia al calor compuesto de un copolímero de maleimida, una resina AS y un compuesto orgánico de fósforo específico.

25 **[0004]**

30 Documento de Patente 1: JP - A 557 - 98536
Documento de Patente 2: JP - A S57 - 125241
Documento de Patente 3: JP - A 2006 - 176578
Documento de Patente 4: JP - A 2003 - 41080

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

35 **[0005]** Sin embargo, la técnica convencional descrita en los documentos anteriores puede mejorarse, por ejemplo, como se describe a continuación.

40 **[0006]** En primer lugar, según la técnica descrita en el Documento de Patente 3, ya que la resistencia al calor del copolímero de maleimida es alta, la temperatura de procesamiento también tiende a ser mayor, dando como resultado que el polibutadieno líquido se colorea o se descompone térmicamente y, por lo tanto, no había mejora posible. Además, cuando se amasa la mezcla de un copolímero de maleimida y una resina ABS para fabricar una composición de resina resistente al calor, si la viscosidad de fundido del copolímero de maleimida es demasiado alta, es difícil lograr una mezcla uniforme y, debido a la mala dispersión del copolímero de maleimida, el moldeado tiende a ser pobre, y se pueden disminuir las propiedades físicas, por lo que esta función también podría mejorarse aún más. Además, cuando se utiliza una extrusora de doble tornillo con una eficacia de amasado fuerte para lograr la mezcla, puede ser necesario aumentar la temperatura de la resina a una temperatura de descomposición térmica de la resina ABS y, como resultado, la composición de resina resistente al calor obtenida puede tener un color pobre o propiedades físicas pobres, de manera que había margen de mejora para esta función también.

50 **[0007]** En segundo lugar, según la técnica descrita en el Documento de Patente 4, dado que son necesarias una etapa adicional de amasado de la mezcla y de adición de un compuesto fosforoso orgánico, el coste se incrementa, y la inclusión de una resina AS podría dar como resultado un efecto de resistencia al calor insuficiente, de manera que había margen de mejora.

55 **[0008]** Según la presente invención, se proporciona un copolímero de maleimida que comprende una unidad monomérica de estireno, una unidad monomérica de maleimida y una unidad monomérica de anhídrido carboxílico insaturado. Además, el copolímero de maleimida comprende del 50 % al 60 % en masa de la unidad monomérica de estireno, del 30 % al 50 % en masa de la unidad monomérica de maleimida y del 0 % al 10 % en masa de la unidad monomérica de anhídrido carboxílico insaturado. Por otra parte, en el copolímero de maleimida, el peso molecular promedio en peso del copolímero de maleimida oscila entre 90.000 y 130.000. También, en el copolímero de maleimida, el contenido de monómero de maleimida residual en el copolímero de maleimida es 300 ppm o menos.

60 **[0009]** Dado que las proporciones de la unidad monomérica de estireno, la unidad monomérica de maleimida y la unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado que constituyen el copolímero de maleimida estén dentro de los rangos específicos, y el peso molecular promedio en peso del copolímero de maleimida y el contenido de monómero residual maleimida estén dentro de los rangos específicos, puede obtenerse un copolímero de maleimida

con una excelente tonalidad, un efecto que le confiere alta resistencia al calor y un excelente amasado.

[0010] Adicionalmente, la presente invención presenta un método para producir un copolímero de maleimida que comprende una etapa de generación de un copolímero de estireno / copolímero de anhídrido dicarboxílico insaturado mediante polimerización por adición, a una solución mixta que comprende principalmente una cantidad total de un monómero de estireno y una porción de una dicarboxílico insaturado anhídrido, continuamente o en lotes, el resto del anhídrido dicarboxílico insaturado, y una etapa de generar un copolímero de maleimida por imidización del copolímero de estireno / anhídrido dicarboxílico insaturado mediante una amina primaria.

[0011] Según el método, dado que un copolímero de estireno / anhídrido dicarboxílico insaturado se genera mediante un método de polimerización específico, y a continuación se genera adicionalmente un copolímero de maleimida por un método de imidización específica, es posible obtener de forma productiva un copolímero de maleimida con una excelente tonalidad, un efecto que confiere alta resistencia al calor y un excelente amasado utilizando un proceso sencillo.

[0012] Además, la presente invención presenta una composición de resina resistente al calor que comprende un copolímero de maleimida y otro tipo de resina, por ejemplo, una o más resinas seleccionadas del grupo formado por resinas ABS, resinas AS, resinas AES y resinas AAS.

[0013] Al utilizar el copolímero de maleimida de la presente invención como un material que confiere resistencia al calor añadido a una resina AS, una resina ABS, una resina AES o una resina AAS en la composición de resina resistente al calor, es posible obtener una composición de resina resistente al calor con una buena tonalidad, un excelente equilibrio de propiedades físicas con respecto a la resistencia al calor, resistencia al impacto y fluidez y una magnífica apariencia cuando se moldea.

MODOS DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

<Explicación de Terminología>

[0014] En la presente especificación, "a" significa "al menos" y "como máximo", incluidos los límites superior e inferior. Por ejemplo, la descripción de "A a B" significa al menos A y como máximo B. Por otra parte, "que comprende" se referirá a "formado esencialmente de" y "formado por".

[0015] A continuación, se explicarán en detalle las realizaciones de la presente invención.

< Copolímero de Maleimida >

[0016] La presente realización se refiere a un copolímero de maleimida con una excelente tonalidad. El copolímero de maleimida de la presente realización es un copolímero que comprende una unidad monomérica de estireno, una unidad monomérica de maleimida y una unidad monomérica de anhídrido carboxílico insaturado como principales unidades monoméricas. Siempre que el copolímero de maleimida de la presente realización comprenda estas unidades monoméricas de estireno, de maleimida y de anhídrido dicarboxílico insaturado de manera que cumplan las condiciones y proporciones específicas descritas a continuación, es un excelente copolímero de maleimida con un buen equilibrio de color, efecto que confiere resistencia al calor y amasado, que son en general difíciles de lograr a la vez debido a su relación disyuntiva entre sí.

[0017] No hay limitaciones particulares en cuanto a la estructura del copolímero de maleimida, y se puede utilizar un copolímero de estructura arbitraria que comprende una unidad monomérica de estireno, una unidad monomérica de maleimida y una unidad monomérica de anhídrido carboxílico insaturado. Es decir, aunque los copolímeros se pueden clasificar a grandes rasgos en cuatro tipos de estructuras: copolímero aleatorio, copolímero alternante, copolímero de periódico y copolímero en bloque, y un tipo de copolímero en bloque es un copolímero de injerto (un copolímero de estructura ramificada en el que una cadena de polímero ramificado heterólogo se une a una cadena de polímero que forma la principal), puede ser cualquiera de estas estructuras.

(i) Unidad monomérica de estireno

[0018] No hay limitaciones particulares en cuanto a la unidad monomérica de estireno utilizada en la presente realización y puede utilizarse cualquier unidad monomérica de estireno conocida convencionalmente. Sin embargo, si se tienen en cuenta la disponibilidad, el amasado y la compatibilidad con las resinas ABS etc., podrán citarse como ejemplos las unidades monoméricas de estireno tales como estireno, estireno - α metilo, o - metilestireno, m - metilestireno, p - metilestireno, estireno t - butilo y cloroestireno, y cuando se tienen en cuenta la capacidad de amasado y la compatibilidad con las resinas ABS etc., es particularmente preferido el estireno. Por otra parte, puede ser una mezcla de dos o más de estas unidades monoméricas de estireno. Estas unidades monoméricas de estireno se pueden producir, por ejemplo, usando materias primas formadas de o que incluyen las correspondientes unidades monoméricas.

(ii) Unidad monomérica de maleimida

[0019] No hay limitaciones particulares en cuanto a la unidad monomérica de maleimida utilizada en la presente realización y puede utilizarse cualquier unidad monomérica de maleimida conocida convencionalmente. Sin embargo, si se tienen en cuenta la disponibilidad y el efecto que confiere resistencia al calor, se pueden dar como ejemplos las unidades monoméricas de maleimida que incluyen N – alquil maleimida, tales como N - metilmaleimida, N - butilmaleimida y N - ciclohexilmaleimida; y N - arilmaleimida tales como N - fenilmaleimida, N - clorofenil maleimida, N - fenil metil maleimida, N - metoxifenil maleimida y N - tribromofenilmaleimida, y cuando se tiene en cuenta el efecto que confiere resistencia al calor, son particularmente preferidos N - ciclohexilmaleimida y N - fenil maleimida. Por otra parte, puede ser una mezcla de dos o más de estas unidades monoméricas de maleimida. Estas unidades monoméricas de maleimida se pueden producir, por ejemplo, usando los ingredientes crudos formados por o que incluyen las correspondientes unidades monoméricas, o imidizando las correspondientes unidades monoméricas de ácido dicarboxílico insaturado mediante una amina primaria.

15 (iii) Unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado

[0020] No hay limitaciones particulares en cuanto a la unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado utilizada en la presente realización y puede utilizarse cualquier unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado convencionalmente conocida. Sin embargo, si se tienen en cuenta la disponibilidad y la compatibilidad con las resinas ABS etc., pueden utilizarse anhídridos de, por ejemplo, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido aconítico, y cuando se tiene en cuenta la compatibilidad con resinas de ABS, etc., es particularmente preferido el anhídrido maleico. Por otra parte, puede ser una mezcla de dos o más de estas unidades monoméricas de anhídrido dicarboxílicos insaturados. Estas unidades monoméricas de anhídrido dicarboxílico insaturado se pueden producir, por ejemplo, usando materias primas formadas por o que incluyen las correspondientes unidades monoméricas.

(iv) Otras unidades monoméricas

[0021] El copolímero de maleimida de la presente realización puede comprender una unidad monomérica de vinilo copolimerizable tal como una unidad monomérica de, por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n - butilo, acrilato de 2 - etilhexilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n - butilo o metacrilato de 2 - etilhexilo con menos del 5 % en masa al hacer la masa total del copolímero de maleimida. Esto es porque mientras estas unidades monoméricas de vinilo son menos del 5 % en masa, los efectos de la presente invención no se verán comprometidos.

(v) Proporciones de las unidades monoméricas

[0022] Las unidades que constituyen el copolímero de maleimida de la presente realización son preferentemente unidades monoméricas de estireno del 50 % al 60 % en masa, unidades monoméricas de maleimida del 30 % al 50 % en masa y unidades monoméricas de anhídrido dicarboxílico insaturado del 0 % al 10 % en masa, y preferiblemente son unidades monoméricas de estireno del 50 % al 59 % en masa, unidades monoméricas de maleimida del 35 % al 49,5 % en masa y unidades monoméricas de anhídrido dicarboxílico insaturado del 0,5 % al 6 % en masa.

[0023] Las unidades monoméricas de estireno son preferiblemente como máximo del 60 % en masa o del 59 % en masa debido a que el se mejorará efecto que confiere resistencia al calor, y las unidades monoméricas de maleimida son preferiblemente como máximo del 50 % en masa o del 49,5 % en masa debido a que la viscosidad de fundido no será demasiado alta y se puede mantener un buen amasado. Por otra parte, las unidades monoméricas de anhídrido dicarboxílico insaturado son preferiblemente como máximo del 10 % en masa o del 6 % en masa debido a que se puede mantener una buena estabilidad térmica y a que puede eliminarse la generación de gas de descomposición durante el procesamiento térmico.

[0024] Por otro lado, las unidades monoméricas de estireno son preferiblemente al menos del 50 % en masa debido a que la viscosidad de fundido no será demasiado alta y se puede mantener un buen amasado, y las unidades monoméricas de maleimida son preferiblemente al menos del 30 % en masa o del 35 % en masa ya que se puede obtener un buen efecto que confiere resistencia al calor. Además, las unidades monoméricas de anhídrido dicarboxílico insaturado son preferiblemente al menos del 0 % en masa o del 0,5 % en masa debido a que la compatibilidad con resinas ABS etc. se mejorará y se pueden obtener una composición de resina resistente al calor con un excelente equilibrio de propiedades físicas.

(vi) Temperatura de transición vítrea

[0025] Es aún más preferido que las unidades que constituyen el copolímero de maleimida de la presente realización oscilen entre de los intervalos anteriormente dados y la temperatura de transición vítrea esté dentro de un intervalo de 175 a 190 °C, ya que el efecto que confiere resistencia al calor y el amasado serán particularmente excelentes. Además, la temperatura de transición vítrea del copolímero de maleimida de la presente realización se

mide por DSC, y se midió en las condiciones de medición descritas a continuación.

Nombre del dispositivo: robot DSC6200 fabricado por Seiko Instruments Inc.
Velocidad del aumento de temperatura: 10 °C / min.

5

(vii) Peso molecular promedio en peso (Mw)

[0026] El copolímero de maleimida de la presente realización tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de preferiblemente 90.000 a 130.000 y particularmente preferiblemente de 100.000 a 130.000. El Mw preferiblemente es de al menos 90.000 puesto que mejorará la resistencia al impacto de la resina resistente al calor obtenida por amasado con una resina ABS etc. El Mw es preferiblemente 130.000 como máximo, ya que la viscosidad de fundido no será demasiado alta y se puede mantener un buen amasado.

10

[0027] Además, el Mw del copolímero de maleimida de la presente realización es el Mw equivalente de poliestireno, medido mediante GPC, y se midió en las condiciones de medición descritas a continuación.

15

Nombre del dispositivo: SISTEMA - 21 Shodex (fabricado por Showa Denko K.K.)

Columna: tres gel PL MIXTA - B en serie

Temperatura: 40 °C

20

Detección: índice de refracción diferencial

Disolvente: tetrahidrofurano

Concentración: 2 % en masa

Curva Estándar: generada utilizando poliestirenos estándar (PS) (fabricados por PL), Mw equivalente de poliestireno

25

(viii) Contenido de monómero de maleimida residual

[0028] El contenido de monómero de maleimida residual comprendido en el copolímero de maleimida de la presente realización es como máximo 300 ppm, preferiblemente como máximo 250 ppm y más preferiblemente como máximo 200 ppm. El contenido de monómero de maleimida residual es preferiblemente como máximo 300 ppm porque se puede mantener una buena tonalidad.

30

[0029] Además, se midió el contenido de monómero maleimida de residual comprendido en el copolímero de maleimida de la presente realización en las condiciones de medición descritas a continuación.

35

Nombre del dispositivo: GC - 2010 (fabricado por Shimadzu Corporation)

Columna: columna capilar DB - 5MS (polímero fenil aleno)

Temperatura: entrada 280 °C, detector 280 °C

40

El análisis de la temperatura programada se realiza a una temperatura (inicial) de la columna de 80 ° C.

(Condiciones para el análisis de la temperatura programada)

45

80 °C: durante 12 min.

80 a 280 °C: aumento de la temperatura a 20 °C / min. durante 10 min.

280 °C: durante 10 min.

Detector: FID

Procedimiento: Disolver 0,5 g de una muestra en 5 ml de una solución de 1, 2 - dicloroetano (0,014 g / L) que contiene undecano (material estándar interno). A continuación, añadir 5 ml de n - hexano y agitar durante 10 a 15 minutos utilizando un agitador para precipitar. Después de precipitar y depositar el polímero, inyectar sólo el sobrenadante en el GC. A partir del área del pico obtenido del monómero de maleimida, calcular un valor cuantitativo usando un coeficiente obtenido a partir del material estándar interno.

50

<Método para producir un copolímero de maleimida>

55

[0030] No hay limitaciones particulares en cuanto al modo de polimerización del copolímero de maleimida de la presente realización, que puede producirse mediante un método conocido convencionalmente tal como polimerización en solución o polimerización en masa. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta un copolímero de maleimida deseado con una asociación de copolimerización más uniforme puede obtenerse mediante polimerización por adición de los componentes en lotes, es más preferible la polimerización en solución. Además, el disolvente utilizado en la polimerización de la solución del copolímero de maleimida de la presente realización es preferiblemente no polimerizable, teniendo en cuenta que tal disolvente rara vez tiene como resultado subproductos y tiene pocos efectos adversos. Además, el proceso de polimerización del copolímero de maleimida de la presente realización puede ser cualquiera de los procesos de polimerización discontinua, polimerización semicontinuo y de polimerización continuos.

60

65

- 5 **[0031]** No hay limitaciones particulares en cuanto al método para la polimerización del copolímero de maleimida de la presente realización. Sin embargo, se obtiene preferiblemente mediante polimerización por radicales en vista de la capacidad de generar productivamente copolímeros mediante un proceso sencillo. Además, aunque no hay limitaciones particulares en cuanto al iniciador de la polimerización utilizado en la reacción de polimerización del copolímero de maleimida de la presente realización, cuando se tienen en cuenta la disponibilidad y la facilidad para controlar la reacción puede utilizarse, por ejemplo, un compuesto azo conocido convencionalmente tal como azobisisobutironitrilo, azobisciclohexanocarbonitrilo, azobis metilpropionitrilo o azobismetilbutironitrilo; o un peróxido orgánico conocido convencionalmente tal como peróxido de benzoílo, peroxibenzoato de t - butilo, 1, 1 - bis (t - butilperoxi) 3, 3, 5 - trimetilciclohexano, t - butil peroxi monocarbonato de isopropilo, t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, peróxido de di - t - butilo, peróxido de dicumilo o etil - 3, 3 - di - (t - butilperoxi) butilato. Pueden utilizarse juntos dos o más de estos iniciadores de polimerización. Además, en vista del control de la velocidad de reacción de polimerización y el grado de conversión, es preferible utilizar una sustancia comúnmente usada en la producción convencional de resinas de estireno, por ejemplo, un peróxido orgánico o un compuesto azo con una temperatura de vida media de 70 a 120 °C de diez horas.
- 10
- 15 **[0032]** Si no hay limitaciones particulares en cuanto a la cantidad de iniciador de polimerización utilizado, se utilizan preferiblemente de 0,1 a 1,5 partes en masa, y más preferiblemente de 0,1 a 1,0 partes en masa, por 100 partes en masa de las unidades monoméricas en total. La cantidad de iniciador de polimerización utilizado es preferiblemente al menos de 0,1 partes en masa ya que se puede obtener una velocidad de polimerización suficiente. Por otra parte, al mantener la cantidad de iniciador de polimerización utilizado a lo sumo en 1,5 partes en masa, se puede suprimir la velocidad de polimerización, por lo que la reacción se puede controlar fácilmente y se puede lograr fácilmente el peso molecular objetivo del copolímero de maleimida.
- 20
- 25 **[0033]** Puede utilizarse un agente de transferencia de cadena en la producción del copolímero de maleimida de la presente realización. Si no hay limitaciones particulares en cuanto al agente de transferencia de cadena utilizado, al tener en cuenta la disponibilidad y la facilidad para controlar el peso molecular, puede utilizarse un agente de transferencia de cadena conocido convencionalmente tal como n - dodecil mercaptano, t - dodecil mercaptano o 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno. No hay limitaciones particulares en cuanto a la cantidad de agente de transferencia de cadena utilizado siempre y cuando esté dentro de un rango que permita que se obtenga el peso molecular objetivo del copolímero de maleimida. Sin embargo, se utilizan preferentemente de 0,1 a 0,8 partes en masa, y más preferiblemente de 0,15 a 0,5 partes en masa, por 100 partes en masa de unidades monoméricas en total. Cuando la cantidad del agente de transferencia de cadena utilizada es de al menos 0,1 partes en masa y 0,8 partes en masa como máximo, se puede obtener fácilmente el peso molecular objetivo del copolímero de maleimida.
- 30
- 35 **[0034]** Si no hay limitaciones particulares en cuanto al tipo de disolvente no polimerizable utilizado en la solución de polimerización del copolímero de maleimida de la presente realización, cuando se tienen en cuenta, por ejemplo, la disponibilidad y la solubilidad del copolímero, hay 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; y disolventes tales como N, N - dimetilformamida, dimetilsulfóxido y N - metil - 2 - pirrolidona. Debido a la facilidad de eliminación del disolvente cuando se desvolatiliza y recuperar el copolímero de maleimida, son particularmente preferibles la metil etil cetona y la metil isobutil cetona.
- 40
- 45 **[0035]** Como método de introducción de una unidad monomérica de maleimida existe el método en el que se copolimerizan un monómero de maleimida y un monómero de estireno (método directo), o el método en el que un anhídrido dicarboxílico insaturado y un monómero de estireno son pre-polimerizados, a continuación se hace reaccionar el grupo anhídrido dicarboxílico insaturado con una amina primaria para convertir el grupo anhídrido dicarboxílico insaturado en una unidad monomérica de maleimida (método de imidización posterior). Es preferible el método de imidización posterior ya que el contenido de monómero de maleimida residual en el copolímero será bajo.
- 50
- 55 **[0036]** Si no hay limitaciones particulares en cuanto a la amina primaria usada en el método de imidización posterior, cuando se tiene en cuenta la facilidad de acceso, se pueden citar como ejemplos alquil aminas tales como metilamina, etilamina, n - propilamina, isopropilamina, n - butilamina, n - pentilamina, n - hexilamina, n - octilamina, ciclohexilamina y decilamina, alquilaminas sustituidas con cloro o bromo y aminas aromáticas tales como anilina, toluidina y naftilamina. Sin embargo, en vista de las propiedades que confieren resistencia al calor, reactividad y facilidad de manipulación, son particularmente preferibles la anilina y la ciclohexilamina. Adicionalmente, las aminas primarias se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más. Por otra parte, si la cantidad de la amina primaria añadida no está particularmente limitada, es preferiblemente de 0,7 a 1,1 equivalentes molares, y más preferiblemente 0,85 a 1,05 equivalentes molares, con el grupo anhídrido dicarboxílico insaturado. Cuando la cantidad de amina primaria añadida es de al menos 0,7 equivalentes molares o de 0,85 equivalentes molares, la unidad monomérica anhídrido dicarboxílico insaturado en el copolímero de maleimida se puede mantener en el 10 % en masa o menos, y puede mantenerse una buena estabilidad térmica. Además, son preferibles como máximo 1,1 equivalentes molares o 1,05 equivalentes molares ya que el contenido de amina primaria residual en el copolímero de maleimida será bajo.
- 60
- 65 **[0037]** Cuando se introduce una unidad monomérica de maleimida mediante el método de imidización posterior, puede usarse un catalizador según sea necesario para mejorar la reacción de deshidrociclación en la reacción entre

la amina primaria y el grupo anhídrido dicarboxílico insaturado, especialmente en la reacción en la que el grupo anhídrido dicarboxílico insaturado se convierte en un grupo maleimida. Si el tipo de catalizador no está particularmente limitado puede utilizarse, por ejemplo, una amina terciaria. Aunque no hay limitaciones particulares en cuanto a la amina terciaria, se pueden dar como ejemplos trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N, N - dimetilnilina y N, N - dietilnilina.

[0038] La cantidad de la amina terciaria añadida no está particularmente limitada. Sin embargo, en el interés de la productividad, es preferiblemente de al menos 0,01 equivalentes molares respecto al grupo anhídrido dicarboxílico insaturado.

[0039] La temperatura de la reacción de imidización en la presente realización es preferiblemente de 100 a 250 °C y más preferiblemente de 120 a 200 °C. Puesto que la velocidad de reacción se incrementa cuando la temperatura de la reacción de imidización es de al menos 100 °C, no se necesita mucho tiempo para que termine la reacción, por lo que desde el aspecto de la productividad, es preferible esta temperatura. Por otro lado, cuando la temperatura de la reacción de imidización se mantiene a 250 °C o menos, rara vez tiene lugar una reducción de las propiedades físicas debido a la degradación térmica de la resina de maleimida, y por lo tanto es preferible.

[0040] Cuando la polimerización se realiza mediante el método de imidización posterior, el anhídrido y estireno monómero dicarboxílico insaturado se pueden polimerizar mediante la adición de la cantidad total durante la etapa inicial de la polimerización. Sin embargo, dado que los monómeros de estireno y el anhídrido dicarboxílico insaturado tienen una fuerte tendencia a la copolimerización, se generará un copolímero alternante con una composición del anhídrido dicarboxílico insaturado y el monómero de estireno en una relación molar de 1 : 1 durante la etapa inicial de la polimerización. Para obtener las unidades que constituyen el copolímero de maleimida de la presente realización, el monómero de estireno tiene que estar en una relación molar mayor que el anhídrido dicarboxílico insaturado. Por lo tanto, si la polimerización se lleva a cabo con la cantidad total durante la etapa inicial, tiende a generarse un copolímero con más unidades monoméricas de estireno durante las últimas etapas de la polimerización, y como consecuencia de ello, la distribución de la composición será grande y cuando se amase la mezcla con una resina ABS, etc., puede haber una falta de compatibilidad y las propiedades físicas pueden no ser favorables. Por esa razón, para obtener un copolímero con poca distribución de composición, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente utilizando la cantidad total del monómero de estireno y una parte del anhídrido dicarboxílico insaturado en la etapa inicial de la polimerización y añadiendo, de forma continua o por lotes, el resto del anhídrido dicarboxílico insaturado. La proporción de la cantidad de anhídrido dicarboxílico insaturado utilizado en la etapa inicial de la polimerización y la cantidad añadida de forma continua o en lotes es preferiblemente de 5 / 95 a 50 / 50 y más preferiblemente de 10 / 90 a 25 / 75. Siempre que la proporción de la cantidad de anhídrido dicarboxílico insaturado utilizado en la etapa inicial de polimerización y la cantidad añadida de forma continua o en lotes esté dentro de estos intervalos, puede obtenerse un copolímero de maleimida con poca distribución de la composición y una excelente compatibilidad con resinas AS, resinas ABS, resinas AES y resinas AAS etc., y, por lo tanto, si estas resinas se utilizan como materiales que confieren resistencia al calor, existe la ventaja de que se pueden obtener composiciones de resinas resistentes al calor con un particularmente excelente equilibrio de propiedades físicas y una magnífica apariencia cuando se moldea.

[0041] La velocidad de reacción de polimerización y el grado de conversión se pueden controlar mediante el control de la temperatura de polimerización, del tiempo de polimerización, de la cantidad de iniciador de la polimerización y de la velocidad de adición de monómeros. Dado que el contenido de monómero de maleimida residual en el copolímero de maleimida de la presente realización es como máximo de 300 ppm, las condiciones se ajustan preferiblemente de tal manera que el grado de conversión del monómero de maleimida sea de al menos un 99,9 % en el método directo y el grado de conversión del anhídrido dicarboxílico insaturado sea de al menos un 99,9 % en el método de imidización posterior. Por ejemplo, en el caso del método de imidización posterior, la temperatura inicial de polimerización es preferiblemente de 80 a 110 °C, y para mejorar el grado de conversión, es preferiblemente de 110 °C a 150 °C en la etapa posterior de polimerización. Además, la velocidad de adición del ácido dicarboxílico insaturado se ajusta preferiblemente de modo que la adición se termine cuando el grado de conversión del monómero de estireno sea del 80 al 95 %. Asimismo, el grado de conversión del anhídrido dicarboxílico insaturado puede hacerse a al menos un 99,9 % ajustando el tiempo de polimerización y la cantidad de iniciador de polimerización. Por otra parte, cuando el contenido de monómero de maleimida residual en el copolímero de maleimida de la presente realización es como máximo de 300 ppm (equivalente a un grado de conversión de al menos 99,9 %), existe la ventaja de que se puede obtener un copolímero de maleimida con una excelente tonalidad, que, cuando se utiliza como material que confiere resistencia al calor en una resina ABS para producir una composición de resina resistente al calor, permite lograr una composición con una buena tonalidad.

[0042] Además, no hay limitaciones particulares en cuanto al método de eliminación de componentes volátiles tales como los monómeros sin reaccionar o disolventes no polimerizables utilizados para la polimerización, y puede utilizarse un método conocido convencionalmente. Sin embargo, como método que puede adoptarse a escala industrial, se prefiere un método que emplea una extrusora de tornillo con venteo. Como las condiciones de desvolatilización cuando se utiliza una extrusora de tornillo con venteo, la desvolatilización se realiza preferiblemente a una temperatura de resina de 310 a 340 °C a una presión reducida de - 92 kPaG o menos. Si los disolventes no polimerizables y los monómeros sin reaccionar se volatilizan fácilmente a una presión de vacío reducida y a una alta

temperatura de la resina, la temperatura de la resina se mantiene a 340 °C o menos, el copolímero de maleimida se despolimerizará difícilmente debido a la degradación térmica, lo que dificulta que el contenido de monómero de maleimida residual aumente y no se pueda lograr obtener un copolímero de maleimida con una excelente tonalidad, un efecto de conferir alta resistencia al calor y un excelente amasado. Además, la temperatura de la resina se puede ajustar ajustando el número de rotaciones del tornillo o la temperatura del cilindro de la extrusora.

[0043] Adicionalmente, en la presente realización, para suprimir la cantidad de monómero de maleimida generado por la degradación térmica, se puede utilizar un barredor de radicales. Si el barredor de radicales utilizado en la presente realización no está particularmente limitado, se pueden mencionar antioxidantes tales como compuestos fenólicos, compuestos de fósforo orgánicos, compuestos orgánicos de azufre y compuesto de amina. Estos captadores de radicales se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más. Dado que el barredor de radicales está sujeto a un historial térmico significativo durante el proceso de desvolatilización del componente volátil del copolímero de maleimida por una extrusora de tornillo con venteo, para mantener la función como barredor de radicales, son particularmente preferibles los compuestos con una resistencia al calor o estabilidad térmica. Por ejemplo, son preferibles más barredores de radicales con un 1 % de pérdida de calor con temperatura superior a 300 °C. El barredor de radicales utilizado en la presente realización se añade preferiblemente a un producto de polimerización tras la polimerización. Si se añade antes de la polimerización o durante la polimerización, se puede reducir la velocidad de polimerización.

<Composición de resina resistente al calor>

[0044] La presente realización se refiere a una composición de resina resistente al calor obtenida mediante el amasado de la mezcla del copolímero de maleimida con una o más resinas seleccionadas del grupo formado por resinas ABS, resinas AS, resinas AES y resinas AAS.

[0045] Si el copolímero de maleimida obtenido mediante el método anteriormente dado para producir un copolímero de maleimida se utiliza como agente para conferir resistencia al calor para diversas resinas, tiene una excelente compatibilidad con resinas de copolímero de estireno / acrilonitrilo (resinas AS), acrilonitrilo / butadieno resinas de copolímero / estireno (resinas ABS), resinas de copolímero de caucho / estireno acrilonitrilo / acrílico (resinas AAS) y acrilonitrilo - etileno / resinas de copolímero de caucho de estireno - propileno (resinas AES) entre ellos, las composiciones de resina obtenidas mediante el amasado de la mezcla con estas resinas proporcionan efectos particularmente altos de resistencia al calor. Además, cuando se amasa la mezcla de copolímero de maleimida de la presente realización con estas resinas, se pueden añadir además un estabilizador, un absorbedor ultravioleta, retardantes del fuego, plastificantes, lubricantes, fibra de vidrio, relleno inorgánico, colorantes o un agente anti-estático.

[0046] Además, el copolímero de maleimida etc. explicado con referencia a los aspectos y realizaciones anteriores no limitan la presente invención y han sido descritos con la intención de ilustrar. El alcance técnico de la presente invención se define por las recitaciones de las reivindicaciones, y los expertos en la técnica serán capaces de hacer varias modificaciones de diseño dentro del alcance técnico de la invención tal y como se expone en las reivindicaciones.

Ejemplos

[0047] A continuación, la presente invención se explicará adicionalmente con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no está limitada de este modo.

(Ejemplo 1)

[0048] Después de colocar 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, la temperatura se aumentó a 92 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de anhídrido maleico fue del 99,93 %. A continuación se añadieron 32 partes en masa de la anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de la reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero de maleimida A - 1 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 328 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 1 obtenido se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 2)

[0049] Después de colocar 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 y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, la temperatura se aumentó a 92 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue de 99,92 %. A continuación se añadieron 32 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A - 2 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 327 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 2 obtenido se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 3)

[0050] Después de colocar 68 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se aumentó la temperatura a 93 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue de 99,94%. A continuación se añadieron 24 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A - 3 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 324 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 3 obtenido se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 4)

[0051] Después de colocar 70 partes en masa de estireno, 6 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, la temperatura se aumentó a 94 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 24 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue del 99,95 %. A continuación se añadieron 21 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero de maleimida A - 4 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 322 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 4 obtenido se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 5)

[0052] Después de colocar 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,5 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se aumentó la temperatura a 92 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo

5 durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue del 99,90 %. A continuación se añadieron 32 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A – 5 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 325 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 5 obtenido se muestran en la Tabla 1.

10

(Ejemplo 6)

15 **[0053]** Después de colocar 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se aumentó la temperatura a 92 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue del 99,93 %. A continuación se añadieron 32 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A – 6 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 330 °C y la presión de venteo fue de - 90 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 6 obtenido se muestran en la Tabla 1.

30

35

40

45

50

55

60

65

[Tabla 1]

5				Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	
	Copolímero de maleimida			A - 1	A - 2	A - 3	A - 4	A - 5	A - 6	
10	Proporción de polimerización	Fase inicial	Monómero de estireno	partes en masa	65	65	68	70	65	65
15			Monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado	partes en masa	7	7	7	6	7	7
			Disolvente no polimerizable	partes en masa	25	25	25	25	25	25
20	Proporción de polimerización	Adición en lotes	Monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado	partes en masa	28	28	25	24	28	28
25			Disolvente no polimerizable	partes en masa	100	100	100	100	100	100
30			Cantidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado sin reaccionar	ppm	110	120	90	70	150	110
35			Grado de conversión del monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado sin reaccionar	%	99.93	99.92	99.94	99.95	99.9	99.93
40			Temperatura de la resina cuando se desvolatiliza	°C	328	327	324	322	325	330
45			Presión de venteo	kPaG	- 97	- 97	- 97	- 97	- 97	- 90
50	Unidades constituyentes	Unidad monomérica de estireno		% masa	51.1	51	56.6	59.9	51	51.1
55		Unidad monomérica de maleimida		% masa	48.1	48.2	38.7	33.4	48.2	48.1
		Unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado		% masa	0.8	0.8	4.7	6.7	0.8	0.8
60			Peso molecular en peso promedio (Mw)	$\times 10^4$	12.7	10.5	12.8	12.9	9.3	12.7
65			Contenido de monómero de maleimida residual	ppm	170	180	150	130	200	260
			Temperatura de transición vítrea	°C	188	188	180	170	188	186
			Amarillez	—	1.6	1.6	1.7	1.9	1.8	2.2
			Viscosidad de fundido	poise	1400	1200	1100	800	1000	1500

(Ejemplo Comparativo 1)

[0054] Después de colocar 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 y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se aumentó la temperatura a 92 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 32 partes en masa de anhídrido maleico y 0.18 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se

muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue del 99,82 %. A continuación se añadieron 37 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A - 7 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 335 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 7 obtenido se muestran en la Tabla 2.

10 (Ejemplo Comparativo 2)

15 **[0055]** Después de colocar 75 partes en masa de estireno, 5 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se aumentó la temperatura a 96 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 20 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil cetona de metilo. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue del 99,96 %. A continuación se añadieron 22 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A - 8 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 320 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 8 obtenido se muestran en la Tabla 2.

30 (Ejemplo Comparativo 3)

35 **[0056]** Después de colocar 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se aumentó la temperatura a 92 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue del 99,93 %. A continuación se añadieron 16 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A - 9 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 328 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 9 obtenido se muestran en la Tabla 2.

50 (Ejemplo Comparativo 4)

55 **[0057]** Después de colocar 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 1,0 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se aumentó la temperatura a 92 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue del 99,88 %. A continuación se añadieron 32 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A - 10 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 325 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 10 obtenido se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo Comparativo 5)

5 [0058] Después de colocar 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en
masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 - penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un
volumen de de aproximadamente 25 litros equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno
gaseoso, se aumentó la temperatura a 92 °C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se
10 disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,78 partes en masa de peróxido de t - butilo - 2 -
etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes
en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato, se aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo
durante una hora más para obtener un copolímero de estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina
viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el
15 grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de conversión de anhídrido maleico fue del 99,93 %. A
continuación se añadieron 32 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina al líquido de resina
viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El líquido de reacción de imidización cuando se completó
la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y se eliminaron los componentes volátiles para obtener
un copolímero de maleimida A - 11 en forma de pellet. La temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de
345 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 11
obtenido se muestran en la Tabla 2.

20 (Ejemplo Comparativo 6)

25 [0059] Después de colocar 65 partes en masa de estireno, 0,3 partes en masa de 2, 4 - difenil - 4 - metil - 1 -
penteno y 25 partes en masa de metil etil cetona en un autoclave con un volumen de aproximadamente 25 litros
equipado con un mezclador y lavar el interior del sistema con nitrógeno gaseoso, se aumentó la temperatura a 92
°C, y se añadió continuamente durante 7 horas una solución en la que se disolvieron 35 partes en masa de
anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de t - butil peroxi - 2 - etilhexanoato en 100 partes en masa de metil etil
cetona. Después de la adición, se añadieron además 0,03 partes en masa de t - butilo peroxi - 2 - etilhexanoato, se
30 aumentó la temperatura a 120 °C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora más para obtener un copolímero de
estireno / anhídrido maleico. Una parte del líquido de resina viscosa se muestreó y se cuantificó el anhídrido maleico
sin reaccionar por cromatografía líquida para calcular el grado de conversión de anhídrido maleico. El grado de
conversión de anhídrido maleico fue del 97,9 %. A continuación se añadieron 32 partes en masa de anilina y 0,6
partes en masa de trietilamina al líquido de resina viscosa y se dejaron reaccionar durante 7 horas a 140 °C. El
líquido de reacción de imidización cuando se completó la reacción se puso en una extrusora de tornillo con venteo y
se eliminaron los componentes volátiles para obtener un copolímero de maleimida A - 12 en forma de pellet. La
35 temperatura de la resina cuando se desvolatilizó fue de 327 °C y la presión de venteo fue de - 97 kPaG. Los
resultados del análisis del copolímero de maleimida A - 12 obtenido se muestran en la Tabla 2.

40

45

50

55

60

65

[Tabla 2]

5				Ej. comp 1	Ej. comp 2	Ej. comp 3	Ej. comp 4	Ej. comp 5	Ej. comp 6	
10	Copolímero de maleimida			A - 7	A - 8	A - 9	A - 10	A - 11	A - 12	
15	Proporción de polimerización	Fase inicial	Monómero de estireno	partes en masa	60	75	65	65	65	
20			Monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado	partes en masa	8	5	7	7	7	0
25			Disolvente no polimerizable	partes en masa	25	25	25	25	25	25
25	Proporción de polimerización	Adición en lotes	Monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado	partes en masa	32	20	28	28	35	
30			Disolvente no polimerizable	partes en masa	100	100	100	100	100	100
35	Cantidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado sin reaccionar			ppm	320	40	110	190	110	3200
40	Grado de conversión del monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado sin reaccionar			%	99.82	99.96	99.93	99.88	99.93	97.94
45	Temperatura de la resina cuando se desvolatiliza			°C	335	320	328	325	345	327
50	Presión de venteo			kPaG	- 97	- 97	- 97	- 97	- 97	- 97
55	Unidades constituyentes	Unidad monomérica de estireno		% masa	46	62.3	57.6	50.9	51.1	51.6
60		Unidad monomérica de maleimida		% masa	53.1	36.2	26.3	48.3	48.1	47.6
65		Unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado		% masa	0.9	1.5	16.1	0.8	0.8	0.8
	Peso molecular en peso promedio (Mw)			$\times 10^4$	12.5	12.9	11.1	8.1	14.5	10.6
	Contenido de monómero de maleimida residual			ppm	530	80	160	320	340	1200
	Temperatura de transición vítrea			°C	199	155	182	187	187	185
	Amarillez			—	3.2	1.2	2.9	2.4	2.5	6.3
	Viscosidad de fundido			poise	2200	400	1200	800	2000	1200

[0060] El método para medir cada valor analítico es como sigue.

5

(1) Cuantificación del monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado sin reaccionar

Nombre del dispositivo: LC - 10 (fabricado por Shimadzu Corporation)

Longitud de onda para el detector y el análisis: 230 nm UV

10

Columna: YMC YMC - PACK ODS – A - 312 (150 mm x 6 mm 5µm)

Fase móvil: H₂O / CH₃OH 50/50 (pH 3,3 H₃PO₄)

Caudal: 1 ml / min.

Volumen de inyección: 20 µl

15

Procedimiento: Pesar aproximadamente 0,2 g de una muestra en un matraz cónico de 50 ml y añadir 5 ml de 1, 2 - dicloroetano para disolverla. A continuación, añadir 5 ml de n - hexano y agitar durante 10 a 15 minutos en un agitador, precipitar el polímero y filtrar el sobrenadante por un filtro de membrana de 0,45 µm. Añadir 3 ml cada sobrenadante y agua pura a un tubo graduado de 10 ml, agitar durante una hora y se dejar reposar durante 30 minutos, a continuación medir la capa inferior utilizando el dispositivo anterior. Adicionalmente, el método de cuantificación es calcular a partir de soluciones estándar de anhídrido maleico utilizando el método de la curva de calibración absoluta.

20

(2) Cálculo del grado de conversión del monómero insaturado anhídrido dicarboxílico

[0062]

25

Cantidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado sin reaccionar = a (ppm)

Concentración de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado = b (%)

Cantidad de monómero de estireno = c (partes en masa)

Cantidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado = d (partes en masa)

30

Cantidad de disolvente no polimerizable = e (partes en masa)

$$b = d / c + d + e \times 100$$

35

Grado de conversión de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado =

$$b - a / 10000 / bx 100$$

(3) Constituir unidades de copolímero de maleimida

40

[0063] Las mediciones de RMN se llevaron a cabo en las condiciones de medición indicadas a continuación, y las unidades constituyentes de los copolímeros de maleimida se calcularon a partir de la proporción entre el valor integral del carbono carbonilo en el grupo imida y el valor integral del carbono carbonilo del intermedio de ácido maleámico en la reacción de imidización y del grupo anhídrido dicarboxílico sin reaccionar.

45

[0064] Nombre del dispositivo: AVANCE - 300 (fabricado por Bruker Japan Co., Ltd.)

Especies nucleares medidas: ¹³C

Temperatura: 110 °C

50

Concentración: 70 % en masa

Disolvente: DMSO - d₆

Número de integraciones: 10.000

(4) Peso molecular promedio en peso (Mw)

55

[0065] El Mw de la presente invención es el Mw equivalente de poliestireno medido por GPC, y se midió en las condiciones de medición indicadas a continuación.

Nombre del dispositivo: SISTEMA - 21 Shodex (fabricado por Showa Denko KK)

Columna: tres gel PL MIXTA - B en serie

Temperatura: 40 °C

Detección: índice de refracción diferencial

Disolvente: tetrahidrofurano

Concentración: 2 % en masa

65

Curva Estándar: generada utilizando poliestirenos estándar (PS) (fabricados por PL), Mw equivalente de poliestireno

(5) Contenido de monómero de maleimida residual

[0066]

5 Nombre del dispositivo: GC - 2010 (fabricado por Shimadzu Corporation)
 Columna: columna capilar DB - 5MS (polímero fenil aleno)
 Temperatura: entrada 280 °C, detector 280 °C

10 El análisis de la temperatura programado se realiza a una temperatura (inicial) de la columna de 80 °C.
 (Condiciones para el análisis de la temperatura programado)

15 80 °C: durante 12 min.
 80 a 280 °C: aumento de la temperatura a 20 °C / min. durante 10 min.
 280 °C: durante 10 min.

Detector: FID

20 Procedimiento: Disolver 0,5 g de una muestra en 5 ml de una solución de 1, 2 - dicloroetano (0,014 g / L) que contiene undecano (material estándar interno). A continuación, añadir 5 ml de n - hexano y agitar durante 10 a 15 minutos utilizando un agitador para precipitar. Después de precipitar y depositar el polímero, inyecte sólo el sobrenadante en el GC. A partir del área del pico obtenido del monómero de maleimida, se calculó un valor cuantitativo utilizando un coeficiente obtenido a partir del material estándar interno.

25 (6) Temperatura de transición vítrea

[0067]

30 Nombre del dispositivo: robot DSC6200 fabricado por Seiko Instruments Inc.
 Velocidad de aumento de temperatura: 10 °C / min.
 Las mediciones se realizaron utilizando el dispositivo anterior según JIS K - 7121.

(7) Amarillez

35 **[0068]**

40 Nombre del dispositivo: Medidor de color SZ - IIE80 (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.)
 Procedimiento: Disolver 1 g de una muestra en 25 ml de tetrahidrofurano. Después de su disolución, transferirla a una célula rectangular para la medición. La diferencia de color entre la célula y una célula rectangular con la solución de tetrahidrofurano se obtuvo mediante el método de transmisión, y el valor se usó como amarillez.

(8) Viscosidad de fundido

45 **[0069]** La viscosidad de fundido se midió en las condiciones de medición indicadas a continuación.

50 Nombre del dispositivo: reómetro capilar (fabricado por Toyo Seiki Seisaku - sho, Ltd.)
 Temperatura: 280 °C
 Velocidad de cizallamiento: 100 seg⁻¹

<Ejemplos 7 - 14 y ejemplos comparativos 7 - 13 (amasado de la mezcla de copolímero de maleimida y resina ABS)>

55 **[0070]** Después de mezclar copolímeros de maleimida A - 1 a A12 con resina ABS "GF-3000" (fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) disponible comercialmente en las proporciones mostradas en la Tabla 3 y la Tabla 4, se extruyó y se convirtió en pellet utilizando una extrusora biaxial (TEX - 30α, fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) en las condiciones mostradas en la Tabla 3 y la Tabla 4. El pellet se usa para hacer piezas de prueba mediante una máquina de moldeo por inyección, y se midió cada propiedad física. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y la Tabla 4.

65

[Tabla 3]

5			Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14
10	Proporción del compuesto	Copolímero de maleimida A - 1	15	15						
15		Copolímero de maleimida A - 2			15	15				
20		Copolímero de maleimida A - 3					15			
25		Copolímero de maleimida A - 4						15		
30		Copolímero de maleimida A - 5							15	
35		Copolímero de maleimida A - 6								15
40		Resina ABS (GR - 3000)	85	85	85	85	85	85	85	85
45	Condición de extrusión	Temperatura del cilindro	°C	250	250	250	250	250	250	250
50		Número de rotaciones del tornillo	rpm	350	350	350	350	350	350	350
55		Velocidad de descarga	Kg / hr	40	60	60	40	60	60	60
60		Temperatura de la resina	°C	283	278	284	276	276	275	276
65	Resistencia al impacto de Charpy	KJ / m ²	24	24	23	23	23	21	21	23
	Caudal de masa fundida	G / 10 min.	5.5	5.4	6.3	6.2	6.3	7.4	7.1	5.9
	Temperatura de reblandecimiento Vicat	°C	110	110	110	110	109	107	110	109
	Tonalidad (amarillez YI)	—	8	7	8	7	9	11	10	13
	Amasado y apariencia del producto moldeado	—	o	o	o	o	o	o	o	o

[Tabla 4]

5			Ex. comp 7	Ex. comp 8	Ex. comp 9	Ex. comp 10	Ex. comp 11	Ex. comp 12	Ex. comp 13	
10	Proporción del compuesto	Copolímero de maleimida A - 7	15	15						
		Copolímero de maleimida A - 8			15					
15		Copolímero de maleimida A - 9				15				
		Copolímero de maleimida A-10					15			
20		Copolímero de maleimida A - 11						15		
25		Copolímero de maleimida A - 12							15	
30		Resina ABS (GR - 3000)		85	85	85	85	85	85	85
35	Condición de extrusión	Temperatura del cilindro	°C	250	250	250	250	250	250	
40		Número de rotaciones del tornillo	rpm	350	350	350	350	350	350	
		Velocidad de descarga	Kg / hr	40	40	60	60	60	40	60
45		Temperatura de la resina	°C	285	298	273	278	275	285	278
	Resistencia al impacto de Charpy	KJ / m ²	19	21	18	22	18	20	23	
50	Caudal de masa fundida	G / 10 min.	4.6	5.1	7.7	6.5	8.1	4.8	6.2	
	Temperatura de reblandecimiento Vicat	°C	108	111	105	107	110	109	109	
55	Tonalidad (amarillez YI)	—	17	24	85	29	15	16	39	
60	Amasado y apariencia del producto moldeado	—	x	o	o	x	o	x	o	

65

[0071] El método para medir cada propiedad física es el siguiente.

(1) Resistencia al impacto de Charpy

5

[0072] La resistencia al impacto con muesca de Charpy se midió a una humedad relativa del 50 % y una temperatura atmosférica de 23 °C según JIS K – 7111.

(2) Caudal de masa fundida

10

[0073] Las mediciones se realizaron a una temperatura de 220 °C y una carga de 98 N según JIS K – 7210.

(3) Temperatura de reblandecimiento Vicat

15

[0074] Las mediciones se realizaron a una carga de 50 N según JIS K - 7206.

(4) Tonalidad

20

[0075] Se moldearon placas (9 cm x 5 cm) a una temperatura de moldeo de 220 °C mediante una máquina de moldeo por inyección (IS - 50EP, fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd.) y se midió la amarillez YI mediante un medidor de color (COLOR DE 7E2, fabricado por Kurabo Industries Ltd.).

(5) Amasado y apariencia de los productos moldeados

25

[0076] Se moldearon placas (9 cm x 5 cm) a una temperatura de moldeo de 220 °C mediante una máquina de moldeo por inyección (IS - 50EP, fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd.), y se evaluaron como sigue.

o: ningún defecto de moldeo y magnífico aspecto del producto moldeado.

x: aparición de pequeñas fisuras plateadas debido a la mala distribución o degradación del gas

30

<Evaluación del Resultado>

[0077] A partir de los resultados de la anteriores Tabla 1 a Tabla 4, se pueden hacer las siguientes observaciones. Esto es, los copolímeros de maleimida de los Ejemplos 1 a 6 tienen contenidos de monómero de maleimida residuales extremadamente bajos y una baja amarillez. Además, puesto que el peso molecular promedio en peso, la temperatura de transición vítrea y la viscosidad de fundido estaban dentro de los intervalos numéricos especificados, las composiciones de resina resistente al calor de los Ejemplos 7 a 14 en los que estos copolímeros de maleimida se amasan mezclándolos con una resina ABS tuvo buenas tonalidades, un excelente equilibrio de propiedades físicas de resistencia al calor, de resistencia al impacto y fluidez, y un buen amasado de manera que el aspecto de los productos moldeados era magnífico. Por otra parte, la resina matriz de la resina ABS fue una resina AS, por lo que se puede esperar que los copolímeros de maleimida de los Ejemplos 1 a 6 proporcionen efectos similares incluso con resinas AS, AAS o AES o resinas en las que las resinas AS son las resinas matriz.

35

40

[0078] Por otro lado, los copolímeros de maleimida de los Ejemplos Comparativos 1 a 6 están fuera de los intervalos numéricos especificados anteriormente tanto para la constitución de unidades monoméricas, el peso molecular promedio en peso o el contenido de monómero residual maleimida, y por esa razón, las composiciones de resina resistente al calor de los Ejemplos comparativos 7 a 13 en los que estos copolímeros de maleimida se amasan mezclándolos con una resina ABS tuvieron defectos tales como tonalidad inadecuada, falta de equilibrio de las propiedades físicas de resistencia al calor, resistencia al impacto y la fluidez, o de amasado pobre.

45

[0079] La presente invención se ha explicado anteriormente en referencia a ejemplos. Estos ejemplos son sólo ejemplificaciones, y los expertos en la técnica entenderán que son posibles diversas modificaciones y tales modificaciones están también dentro del alcance de la presente invención.

50

55

60

Reivindicaciones

- 5 1. Un copolímero de maleimida que comprende del 50 al 60 % en masa de una unidad monomérica de estireno, del 30 al 50 % en masa de una unidad monomérica de maleimida y del 0 al 10 % en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado; el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 90.000 a 130.000 y un contenido de monómero de maleimida residual de 300 ppm o inferior, en el que el copolímero de maleimida se obtiene mediante un método que comprende una etapa de generar un copolímero de estireno / anhídrido dicarboxílico insaturado y una parte del anhídrido dicarboxílico insaturado, de manera continuada o en lotes, el resto del anhídrido dicarboxílico insaturado, en el que la proporción de la cantidad de anhídrido dicarboxílico insaturado utilizado en la fase inicial de polimerización y la cantidad añadida de manera continuada o en lotes es de 5 / 95 a 50 / 50; y una etapa de generar un copolímero de maleimida mediante imidización del copolímero de estireno / anhídrido dicarboxílico insaturado por una amina primaria.
- 10
- 15 2. El copolímero de maleimida según la reivindicación 1, que comprende del 50 al 59 % en masa de la unidad monomérica de estireno, del 35 al 49,5 % en masa de la unidad monomérica de maleimida y del 0,5 al 6 % en masa de la unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado.
- 20 3. El copolímero de maleimida según las reivindicaciones 1 o 2, que tiene una temperatura de transición vítrea dentro de un intervalo de 175 a 190 °C.
- 25 4. Un método para producir un copolímero de maleimida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
- 30 una etapa de generar un copolímero de estireno / anhídrido dicarboxílico insaturado y una parte del anhídrido dicarboxílico insaturado, de manera continuada o en lotes, el resto del anhídrido dicarboxílico insaturado, en el que la proporción de la cantidad de anhídrido dicarboxílico insaturado utilizado en la fase inicial de polimerización y la cantidad añadida de manera continuada o en lotes es de 5 / 95 a 50 / 50; y una etapa de generar un copolímero de maleimida mediante imidización del copolímero de estireno / anhídrido dicarboxílico insaturado por una amina primaria.
- 35 5. El método para producir un copolímero de maleimida según la reivindicación 4, en el que el copolímero de estireno / anhídrido dicarboxílico insaturado se obtiene por polimerización en solución en un disolvente no polimerizable, y la velocidad de polimerización del monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado es de al menos el 99,9 %.
- 40 6. El método para producir un copolímero de maleimida según la reivindicación 4 o 5, que comprende además una etapa de desvolatilización de la solución mixta que comprende el copolímero de maleimida después de la reacción usando una extrusora de tornillo con venteo a una temperatura de resina de 310 a 340 °C a una presión reducida de - 92 kPaG o inferior.
- 45 7. Una composición de resina resistente al calor que comprende el copolímero de maleimida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en resinas ABS, resinas AS, resinas AES y resinas AAS.

50

55

60

65