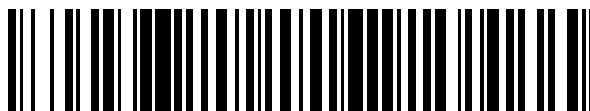


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 178**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2012** **PCT/JP2012/057525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012** **WO2012133190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2012** **E 12763251 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** **EP 2692754**

54 Título: **Copolímero de injerto de caucho acrílico y composición de resina termoplástica**

30 Prioridad:

29.03.2011 JP 2011072129

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2017

73 Titular/es:

**UMG ABS, LTD. (100.0%)
8-1, Akashi-cho
Chuo-kuTokyo 104-6591, JP**

72 Inventor/es:

**MAEDA, KAZUHIKO;
NAKAMURA, TAKAHIRO y
MATSUYAMA, HIRONORI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 612 178 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

Copolímero de injerto de caucho acrílico y composición de resina termoplástica

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a copolímeros de injerto de caucho acrílico que pueden utilizarse como diversos materiales industriales, y a composiciones de resina termoplástica y artículos conformados de resina termoplástica incluyendo los copolímeros.

Técnica anterior

- 10 Las resinas termoplásticas tales como resinas de copolímero de estireno-acrilonitrilo, resinas de copolímero de α -metilestireno-acrilonitrilo y resinas de copolímero de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleimida se mezclan convencionalmente junto con polímeros de injerto obtenidos por polimerización en injerto de polímeros de caucho con monómeros que proporcionan compatibilidad con las resinas. Los materiales resultantes representados por resinas ABS y resinas ASA exhiben resistencia al impacto y tienen un uso generalizado. De estos materiales, las resinas ASA que implican tales polímeros de caucho como caucho saturado de (met)acrilato de alquilo característicamente presentan una buena resistencia a la intemperie.

- 15 Por otra parte, las resinas ASA tienen inconvenientes en que los artículos conformados de colores tienen un aspecto poco satisfactorio debido a razones tales como pobre producción de color, así como también exhiben una baja resistencia al impacto. Con el fin de mejorar el equilibrio entre la mala apariencia y resistencia al impacto, se proponen resinas ASA que implican, como componentes, polímeros de caucho de éster de acrilato que tienen una combinación de partículas de caucho con diferentes distribuciones de diámetro de partícula (Literaturas patente 1 a 39.

Además, con el fin de complementar los defectos de resinas ASA, se propone una composición de resina termoplástica que consiste en una resina ASA en combinación con una resina AES que incluye un componente de caucho de etileno-propileno (Literatura Patente 4).

- 25 Sin embargo, estas composiciones de resina termoplástica son insatisfactorias en cualquiera de resistencia al impacto, rigidez, resistencia a la intemperie y propiedades colorantes de pigmento y no pueden satisfacer suficientemente las recientes necesidades exigentes.

Lista de citas

Literatura Patente

Literatura Patente 1: publicación de patente japonesa 59-232138A

- 30 Literatura Patente 2: publicación de patente japonesa 4-225051A

Literatura Patente 3: Publicación de Patente Japonesa 8-134312A

Literatura Patente 4: Publicación de Patente japonesa 2004-346187A

Objeto y compendio de la invención

- 35 La presente invención se ha realizado en vista de las circunstancias descritas anteriormente. Es por tanto un objeto de la invención proporcionar copolímeros de injerto de caucho acrílico que de por sí son excelentes en resistencia al impacto, rigidez y aspecto y son capaces de proporcionar composiciones de resina termoplástica que exhiben excelente resistencia al impacto, rigidez y apariencia, así como para proporcionar composiciones de resina termoplástica incluyendo los copolímeros de injerto de caucho acrílico.

Solución al Problema

- 40 Los presentes inventores llevaron a cabo extensos estudios para lograr el objeto anterior. Como resultado, los presentes inventores han encontrado que el objeto se consigue con un copolímero de injerto de caucho acrílico obtenido por polimerización de un monómero de vinilo generando un polímero de caucho que incluye unidades monoméricas de éster de acrilato y se produce utilizando monómeros polifuncionales específicos en combinación con el monómero de éster de acrilato.

- 45 La presente invención se ha realizado basándose en el descubrimiento anterior y se resume como sigue.

[1] Un copolímero de injerto de caucho acrílico obtenido por polimerización en injerto de un monómero de vinilo en presencia de un polímero de caucho que incluye unidades monoméricas de éster de acrilato y unidades monoméricas polifuncionales, en el que la cantidad total de las unidades monoméricas polifuncionales en el polímero de caucho es 0,3 a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades monoméricas de éster de acrilato, y las unidades monoméricas polifuncionales incluyen 30 a 95% en masa de unidades monoméricas

polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados y 5 a 70% en masa de unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados con respecto al 100 % en masa del total de las unidades monoméricas polifuncionales, en donde las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados se seleccionan del grup que consiste en metacrilato de alilo y acrilato de 2-propenilo.

5 [2] El copolímero de injerto de caucho acrílico se describe en el punto [1], en el que el polímero de caucho es un polímero obtenido mediante la mezcla de un látex de copolímero obtenido por polimerización de una mezcla monomérica que incluye un monómero de éster de acrilato y monómeros polifuncionales junto con un látex de copolímero que contiene grupos ácidos para extender el polímero y, posteriormente, añadiendo además un
10 monómero que incluye un monómero de éster de acrilato y la polimerización del monómero para generar el polímero ampliado.

[3] El copolímero de injerto de caucho acrílico que se describe en el punto [1] o [2], en el que el polímero de caucho tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de 300 a 600 nm.

[4] Una composición de resina termoplástica que incluye el copolímero de injerto de caucho acrílico que se describe en cualquiera de los puntos [1] a [3] (en adelante, referido como "copolímero de injerto de caucho acrílico (A)").

15 [5] La composición de resina termoplástica que se describe en punto [4], en la que la composición de resina termoplástica incluye el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) y un copolímero de injerto de caucho acrílico que tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de 70 a 200 nm y que se obtiene por polimerización en injerto de una monómero de vinilo en presencia de un polímero gomoso que incluye unidades monoméricas de éster de acrilato (en adelante, referido como "copolímero de injerto de caucho acrílico (B)").

20 [6] La composición de resina termoplástica que se describe en el punto [5], en la que la composición de resina termoplástica incluye los polímeros gomosos en una cantidad total de 5 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de los componentes de resina en la composición de resina termoplástica y en la que la cantidad del polímero gomoso en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) es 20 a 70 % en masa y la cantidad del polímero gomoso en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es 30 a 80 % en masa con respecto al total de los
25 polímeros gomosos en la composición de resina termoplástica tomado como 100 % en masa.

[7] La composición de resina termoplástica que se describe en el punto [5] o [6], que incluye 0 a 90 partes en masa de una resina termoplástica adicional (C) distinta del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) y el copolímero de injerto de caucho acrílico (B).

30 [8] La composición de resina termoplástica que se describe en cualquiera de los puntos [5] a [7], en la que el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es un polímero obtenido de tal manera que el 100 % en masa de un monómero de éster de acrilato es polimerizado en una tasa de polimerización de no menos que 3 % en masa/min.

[9] Un artículo conformado de resina termoplástica obtenido mediante la conformación de la composición de resina termoplástica que se describe en cualquiera de los puntos [4] a [8].

Efectos ventajosos de la invención

35 Los copolímeros de injerto de caucho acrílico y las composiciones de resina termoplástica de acuerdo a la presente invención son excelentes en resistencia al impacto, rigidez y apariencia así como en el equilibrio de estas propiedades, y además exhiben excelente resistencia a la intemperie. De ese modo, estos materiales son de gran valor en la industria y se pueden utilizar en materiales de automóviles, materiales de construcción y materiales de electrodomésticos que recientemente están en el crecimiento de la demanda.

Descripción de las realizaciones

En lo que sigue, las realizaciones de la invención se describirán en detalle.

En la presente memoria, el término "unidad" indica una parte estructural derivada de un compuesto monomérico (un monómero) antes de la polimerización. Por ejemplo, una "unidad de monómero de éster de acrilato" significa una "parte estructural obtenida de un monómero de éster de acrilato".

45 En la memoria descriptiva, el término "(met)acrilato" significa cualquiera o ambos de "acrilato" y "metacrilato".

[Copolímeros de injerto de caucho acrílico (A)]

50 Un copolímero de injerto de caucho acrílico de la invención (un copolímero de injerto de caucho acrílico (A)) es un copolímero de injerto obtenido por polimerización en injerto de un monómero de vinilo en presencia de un polímero gomoso incluyendo unidades monoméricas de éster de acrilato y unidades monoméricas polifuncionales. La cantidad total de las unidades monoméricas polifuncionales en el polímero gomoso es 0,3 a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades monoméricas de éster de acrilato. Las unidades monoméricas polifuncionales incluyen 30 a 95 % en masa de unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados y 5 a 70 % en masa de unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados con

respecto a 100 % en masa del total de las unidades monoméricas polifuncionales.

En la presente invención, las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato de alilo y acrilato de 2-propenilo.

5 El polímero gomoso utilizado en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) inventivo (de aquí en adelante, a veces referido como "polímero gomoso (a)") incluye unidades monoméricas de éster de acrilato y unidades monoméricas polifuncionales como componentes esenciales.

10 Los monómeros de éster de acrilato son deseablemente ésteres de acrilato de alquilo que tienen un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono. Los ésteres de ácido acrílico y alcoholes lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono se utilizan como tales ésteres de acrilato de alquilo. Los ejemplos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular, los que tienen un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono son preferibles. Estos ésteres se pueden usar solos, o se pueden usar dos o más en combinación

15 Con respecto a 100 % en masa del polímero gomoso (a), el contenido de las unidades monoméricas de éster de acrilato es preferentemente no menos que 75 % en masa, más preferentemente no menos que 85 % en masa, y particularmente preferentemente no menos que 95 masa. Si el contenido de las unidades monoméricas de éster de acrilato es menor que el límite inferior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible pueden deteriorarse en cualquiera de la resistencia a la intemperie, resistencia al impacto, rigidez y apariencia.

20 En el polímero gomoso (a), el contenido total de las unidades monoméricas polifuncionales es 0,3 a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades monoméricas de éster de acrilato, y es preferentemente no más que 2 partes en masa, particularmente preferentemente no más que 1,5 partes en masa, y es preferentemente no menos que 0,4 partes en masa, particularmente preferentemente no menos que 0,5 partes en masa. Si el contenido de las unidades monoméricas polifuncionales excede el límite superior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible pueden deteriorarse en la resistencia al impacto. Cualquier contenido debajo del límite inferior puede resultar en una reducción en la apariencia.

30 Las unidades monoméricas polifuncionales incluyen unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados, y unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados. Con respecto al total de las unidades monoméricas polifuncionales en el polímero gomoso (a) tomado como 100 % en masa, la proporción de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados es 30 a 95 % en masa y aquella de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados es 5 a 70 % en masa. La proporción de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados es más preferentemente no menos que 35 % en masa y aquella de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados es más preferentemente no más que 65 % en masa; y la proporción de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados es particularmente preferentemente no menos que 40 % en masa y aquella de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados es particularmente preferentemente no más que 60 % en masa. Además, la proporción de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados es preferentemente no más que 90 % en masa y aquella de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados es preferentemente no menos que 10 % en masa; y la proporción de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados es particularmente preferentemente no más que 80 % en masa y aquella de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados es particularmente preferentemente no menos que 20 % en masa.

45 Si la proporción de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados es menor que el límite inferior y aquella de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados es en exceso del límite superior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible pueden deteriorarse en la apariencia. Si la proporción de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados es en exceso del límite superior y aquella de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados es menor que el límite inferior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible pueden deteriorarse en la resistencia al impacto y rigidez.

50 En la presente invención, las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato de alilo y acrilato de 2-propenilo. Los ejemplos descritos de los monómeros polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados incluyen di(met)acrilato ésteres de dioles tales como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol y divinilbenceno. En la presente invención, metacrilato de alilo es especialmente preferible en términos de la eficiencia en la mejora de las propiedades de las composiciones de resina que se pueden obtener.

Los ejemplos de los monómeros polifuncionales que tienen tres o más enlaces insaturados incluyen los que tienen un anillo aromático tales como isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo y trimelitato de trialilo. En particular, isocianurato de trialilo y cianurato de trialilo tiene un anillo de triazina son preferibles. En términos de la estabilidad

de la polimerización, isocianurato de trialilo es particularmente preferible.

Estos monómeros polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados, y estos monómeros polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados pueden cada uno utilizarse individualmente o como una mezcla que incluye dos o más tipos de monómeros.

- 5 Además del monómero de éster de acrilato y los monómeros polifuncionales, el polímero gomoso (a) puede incluir un monómero adicional copolimerizable con el monómero de éster de acrilato según se requiera.

Los ejemplos de los monómeros adicionales copolimerizables con los monómeros de éster de acrilato incluyen monómeros de vinilo aromático tal como estireno, α -metilestireno y p-metilestireno, monómeros de nitrilo insaturado tal como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y monómeros de éster de metacrilato tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Estos monómeros pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Además, el polímero gomoso (a) puede ser un caucho compuesto formado entre un polímero gomoso que incluye unidades monoméricas de éster de acrilato y unidades monoméricas polifuncionales, y un polímero gomoso compuesto por unidades monoméricas distintas de las unidades monoméricas de éster de acrilato. En este caso, el polímero gomoso compuesto por unidades monoméricas distintas de unidades monoméricas de éster de acrilato puede ser, por ejemplo, caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de dieno o poliorganosiloxano. El caucho compuesto puede obtenerse mediante un procedimiento conocido, por ejemplo, por polimerización de un monómero de éster de acrilato y monómeros polifuncionales en presencia de un polímero gomoso compuesto por unidades monoméricas distintas de unidades monoméricas de éster de acrilato, o por la extensión de un polímero gomoso junto con un polímero gomoso que incluye un monómero de éster de acrilato y monómeros polifuncionales.

El polímero gomoso (a) de acuerdo a la invención es preferentemente producido por polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros anteriores.

- 25 El emulsionante utilizado en la polimerización en emulsión es preferentemente un emulsionante aniónico debido a que permite excelente estabilidad del látex durante la polimerización en emulsión y permite un incremento en la tasa de polimerización.

Los ejemplos de los emulsionantes aniónicos incluyen sales de carboxilato (tal como sarcosinato de sodio, potasio de ácidos grasos, sodio de ácido graso, alquenilsuccinatos dipotásicos y jabón de ácido de colofonia), Las sales de ésteres de alquilsulfato, alquilbencenosulfonatos de sodio, alquilsulfosuccinatos de sodio y ésteres de sulfato de sodio de polioxietilen nonilfenil éter. Desde los puntos de vista tal como la supresión de la hidrólisis de los monómeros polifuncionales, tales emulsionantes como sarcosinato de sodio, alquenilsuccinatos dipotásicos, sales de ésteres de alquilsulfato, alquilbencenosulfonatos de sodio, alquilsulfosuccinatos de sodio y ésteres de sulfato de sodio de polioxietilen nonilfenil éter son preferibles. De estos, alquenilsuccinatos dipotásicos son particularmente preferibles desde los aspectos tal como estabilidad de polimerización.

Estos emulsionantes pueden utilizarse individualmente, o dos o más pueden utilizarse como una mezcla.

El polímero gomoso (a) utilizado en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) inventivo es preferentemente producido mezclando un látex de copolímero obtenido por la polimerización de una mezcla monomérica que incluye un monómero de éster de acrilato y monómeros polifuncionales, junto con un látex de copolímero que contiene grupo ácido para extender el polímero. Es más preferible que una sal de ácido condensado sea añadida antes de que se mezcle el látex de copolímero que contiene grupo ácido. La extensión de la manera anterior hace posible obtener un polímero gomoso (a) que tiene un diámetro de partícula promedio deseado en volumen. La adición de una sal de ácido condensado inhibe que el polímero gomoso tenga un diámetro de partícula de no más que 200 nm.

En la práctica de la extensión del polímero gomoso (a), la sal de ácido condensado que se añade antes de la mezcla de un látex de copolímero que contiene grupo ácido es una sal de un ácido condensado de un ácido tal como ácido fosfórico o ácido silícico con un metal alcalino y / o un metal alcalinotérreo. Es preferible una sal de ácido pirofosfórico, que es un ácido fosfórico condensado, con un metal alcalino. El pirofosfato de sodio o pirofosfato de potasio es particularmente preferible. La cantidad de la sal de ácido condensado añadida es preferentemente 0,1 a 10 partes en masa, y más preferentemente 0,5 a 7 partes en masa con respecto a 100 partes en masa (en términos de contenido sólido) del látex de copolímero obtenido por polimerización de una mezcla monomérica que incluye un monómero de éster de acrilato y monómeros polifuncionales. Si la cantidad de la sal de ácido condensado añadida es menor que el límite inferior, la extensión no se produce lo suficiente. Si se añade la sal de ácido condensado por encima del límite superior, la extensión no se produce suficientemente, o el látex de caucho puede llegar a ser inestable y pueden formarse grandes cantidades de coágulos.

55 El látex de copolímero que contiene grupo ácido utilizado en la extensión es un látex de un copolímero que contiene grupo ácido obtenido por la polimerización en agua de una mezcla monomérica que incluye un monómero que contiene grupo ácido, un monómero de éster de (met)acrilato de alquilo y opcionalmente un monómero adicional

copolimerizable con estos monómeros.

El monómero que contiene grupo ácido es preferentemente un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico y ácido crotónico, siendo particularmente preferible ácido (met)acrílico. Los monómeros que contienen grupo ácido pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Los ejemplos de los monómeros de éster de (met)acrilato de alquilo incluyen ésteres de ácido acrílico y / o ácido metacrílico con alcoholes que tienen un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo y metacrilato de 2 -etilhexilo. Los ésteres de (met)acrilato que tienen un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono son particularmente preferibles. Los monómeros de éster de (met)acrilato de alquilo pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Los monómeros adicionales son monómeros que son copolimerizables con los monómeros que contienen grupo ácido y los monómeros de éster de (met)acrilato de alquilo y que no son monómeros que contienen grupo ácido o monómeros de éster de (met)acrilato de alquilo. Los ejemplos de los monómeros adicionales incluyen monómeros de vinilo aromático (por ejemplo, estireno, α -metilestireno y p-metilestireno), monómeros de nitrilo insaturado (por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo), y compuestos que tienen dos o más grupos funcionales polimerizables (por ejemplo, metacrilato de alilo, éster de dimetacrilato de polietilenglicol, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo y trimelitato de trialilo). Los monómeros adicionales pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Las cantidades de estos monómeros polimerizables utilizados son tales que con respecto a 100 % en masa del látex de copolímero que contiene grupo ácido, la proporción de las unidades monoméricas que contienen grupo ácido es preferentemente 5 a 40 % en masa, más preferentemente 8 a 30 % en masa, la proporción de las unidades monoméricas de éster de (met)acrilato de alquilo es preferentemente 60 a 95 % en masa, más preferentemente 70 a 92 % en masa, y la proporción de las unidades monoméricas copolimerizables adicionales es preferentemente 0 a 48 % en masa, más preferentemente 0 a 30 % en masa. Si la proporción de las unidades monoméricas que contienen grupo ácido es menor que el límite inferior, no habrá sustancialmente ningún rendimiento obtenido de extensión. Si la proporción de las unidades monoméricas que contienen grupo ácido excede el límite superior, grandes cantidades de sustancias coaguladas se formará durante la producción del látex de copolímero que contiene grupo ácido.

El látex de copolímero que contiene grupo ácido puede producirse mediante un procedimiento de polimerización en emulsión común.

La polimerización en emulsión puede comprender uno, o dos o más tipos de emulsionantes conocidos tal como emulsionantes aniónicos seleccionados de entre los emulsionantes incluyendo emulsionantes de ácido carboxílico tal como sales de metales alcalinos de ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido de colofonia y sales de metales alcalinos de ácidos alquénilsuccinicos así como ésteres de alquilsulfato, alquilbencenosulfonatos de sodio, alquilsulfosuccinatos de sodio y ésteres de sulfato de sodio de polioxietilen nonilfenil éter.

Los emulsionantes se pueden utilizar de tal manera que se añade la cantidad entera en una etapa inicial de la polimerización o de tal manera que una parte del mismo se utiliza en una etapa inicial y se añade la parte restante de manera intermitente o continua durante la polimerización. La cantidad de los emulsionantes y la manera en que se utilizan afectan el diámetro de partícula del látex de copolímero que contiene grupo ácido y por lo tanto afectan el diámetro de partículas de un látex del polímero gomoso (a) extendido en el diámetro de las partículas. Por lo tanto, los emulsionantes deben añadirse en una cantidad apropiada y de una manera apropiada.

Los iniciadores de la polimerización tal como iniciadores térmicamente descomponibles e iniciadores redox pueden ser utilizados en la polimerización. Los ejemplos de los iniciadores térmicamente descomponibles incluyen persulfato de potasio, persulfato de sodio y persulfato de amonio. Los ejemplos de los iniciadores redox incluyen combinaciones de compuestos tal como peróxidos orgánicos representados por hidroperóxido de cumeno, formaldehído sulfoxilato de sodio y sales de hierro. Estos iniciadores pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Además, los agentes de transferencia de cadena se pueden utilizar con el fin de ajustar el peso molecular, con ejemplos que incluyen mercaptanos tal como t-dodecilmercaptano y n-octilmercaptano, terpinoleno y dímero de α -metilestireno. Además, álcalis y ácidos pueden ser añadidos para ajustar el pH, y los electrolitos pueden añadirse como agentes de disminución de viscosidad.

El látex de copolímero que contiene grupo ácido preferentemente se añade en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa (en términos de contenido sólido), y más preferentemente 0,3 a 7 partes en masa con respecto a 100 partes en masa (en términos de contenido sólido) del látex de copolímero obtenido por polimerización de una mezcla monomérica que incluye un monómero de éster de acrilato y monómeros polifuncionales. Si la cantidad del látex de copolímero que contiene grupo ácido añadida es menor que el límite inferior, la extensión no avanza hasta un nivel

suficiente y puede resultar en la generación de grandes cantidades de sustancias coaguladas. Si el látex de copolímero que contiene grupo ácido se añade en exceso del límite superior, el pH del látex extendido tiende a ser reducido y el látex tiende a volverse inestable.

5 Cuando la sal de ácido condensado se añade antes de añadir el látex de copolímero que contiene grupo ácido al látex de copolímero obtenido por polimerización de una mezcla monomérica que incluye un monómero de éster de acrilato y monómeros polifuncionales, el pH del líquido de la mezcla es preferentemente no menos que 7. Si el pH es menor que 7, la extensión no se produce en forma suficiente. A fin de obtener un pH de no menos que 7, puede utilizarse un compuesto alcalino general tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

10 La sal de ácido condensado es preferentemente añadida de una vez antes de la mezcla del látex de copolímero que contiene grupo ácido.

El látex de copolímero que contiene grupo ácido es preferentemente añadido de una vez o intermitentemente en gotas.

15 Durante la extensión, es necesario controlar la agitación en forma adecuada. La agitación insuficiente causa la extensión local y en consecuencia deja componentes del polímero gomoso no extendidos. La agitación excesiva desestabiliza el látex extendido y puede resultar en la generación de grandes cantidades de sustancias coaguladas. La temperatura durante la extensión es preferentemente 20 a 90°C, y más preferentemente 30 a 80 °C. Si la temperatura está fuera de este intervalo, la extensión puede no producirse en forma suficiente.

20 En la preparación del polímero gomoso (a) utilizado en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) de la invención, es preferible que un monómero que incluye un monómero de éster de acrilato sea añadido en forma suplementaria después de la extensión con el látex de copolímero que contiene grupo ácido y sea polimerizado para generar el polímero extendido. Al realizar esta operación, la apariencia del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible puede mejorarse más.

25 La cantidad del monómero suplementario que incluye un monómero de éster de acrilato es preferentemente no más que 50 masa, más preferentemente no más que 40 % en masa, particularmente preferentemente no más que 30 masa, y es preferentemente no menos que 5 % en masa, más preferentemente no menos que 10 masa, particularmente preferentemente no menos que 15 % en masa con respecto al total de los monómeros que incluyen el monómero de éster de acrilato utilizada en la producción de el polímero gomoso (a) tomado como 100 % en masa. La adición suplementaria del monómero que incluye un monómero de éster de acrilato en exceso del límite superior resulta en la formación del polímero gomoso con un diámetro de partícula de no más que 200 nm y puede resultar en un deterioro en la resistencia al impacto o apariencia del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible. Si la cantidad del monómero suplementario que incluye un monómero de éster de acrilato es menor que el límite inferior, los efectos en la mejora de la apariencia se vuelven insuficientes.

35 El monómero suplementario que incluye un monómero de éster de acrilato puede añadirse de cualquier manera tal como adición de lotes, adición por lotes o adición sucesiva. La adición sucesiva es más preferible para suprimir un deterioro en la resistencia al impacto o apariencia debido a la formación de polímero gomoso con un diámetro de partícula de no más que 200 nm.

40 Aquí, el monómero que incluye un monómero de éster de acrilato es cualquiera de los monómeros de éster de acrilato, los monómeros polifuncionales y los monómeros adicionales opcionales mencionados más arriba copolimerizables con estos monómeros, e incluye al menos un monómero de éster de acrilato. Es decir, el/los monómero/s puede/n ser un monómero de éster de acrilato solo o puede ser una mezcla que incluye un monómero de éster de acrilato y un monómero polifuncional o una mezcla que incluye un monómero de éster de acrilato, un monómero polifuncional y un monómero adicional. Una mezcla que incluye un monómero de éster de acrilato y un monómero polifuncional es particularmente preferible.

45 Cuando los monómeros que incluyen un monómero de éster de acrilato se añaden en forma suplementaria, los monómeros polifuncionales y los monómeros adicionales opcionales utilizados antes y después de la extensión pueden añadirse con diferentes proporciones. Es decir, los monómeros polifuncionales y los monómeros adicionales opcionales utilizados en la etapa de polimerización de los monómeros suplementarios que incluyen un monómero de éster de acrilato después de la extensión pueden añadirse con diferentes proporciones de aquellos de los monómeros polifuncionales y los monómeros adicionales opcionales utilizados en la etapa de polimerización de los monómeros que incluyen un monómero de éster de acrilato antes de la extensión. Sin embargo, la cantidad total de los monómeros polifuncionales y los monómeros adicionales opcionales utilizados en la terminación de la polimerización para producir el polímero gomoso debe estar dentro del intervalo anteriormente mencionado. El equilibrio entre la resistencia al impacto, rigidez y apariencia del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible tiende a ser mejorado mediante el uso de cantidades relativamente pequeñas de monómeros polifuncionales en la etapa de polimerización de los monómeros que incluyen un monómero de éster de acrilato antes de la extensión y mediante el uso de cantidades relativamente grandes de monómeros polifuncionales en la etapa de polimerización de los monómeros suplementarios que

- incluyen un monómero de éster de acrilato después de la extensión. En este caso, siempre que la proporción del monómero de éster de acrilato utilizado antes de la ampliación es un X% en masa con respecto a la cantidad total del monómero de éster de acrilato tomado como 100 % en masa, los monómeros polifuncionales utilizados antes de la extensión pueden ser agregados en no más que un X% en masa, por ejemplo, 0,3X a X% en masa, y los monómeros polifuncionales usados en la etapa de polimerización de los monómeros suplementarios que incluyen un monómero de éster de acrilato después de la extensión pueden añadirse en no menos que (100-X) % en masa, por ejemplo, (100-X) a 2x(100-X) % en masa, con respecto a la cantidad total de los monómeros polifuncionales tomados como 100 % en masa.
- El polímero gomoso (a) utilizado en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) inventivo preferentemente tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de no menos que 300 nm, y más preferentemente no menos que 350 nm. Si el diámetro de partícula promedio en volumen es menor que el límite inferior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible pueden exhibir baja resistencia al impacto. El diámetro de partícula promedio en volumen del polímero gomoso (a) es preferentemente no más que 600 nm, y más preferentemente no más que 550 nm. Si el diámetro de partícula promedio en volumen excede el límite superior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible pueden exhibir mala apariencia.
- Es preferible que el contenido de polímero gomoso que tiene un diámetro de partícula de no más que 200 nm sea no más que 20 % en masa, y más preferentemente no más que 10 % en masa con respecto a 100 % en masa del polímero gomoso (a). Si el contenido de polímero gomoso que tiene un diámetro de partícula de no más que 200 nm excede el límite superior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible puede exhibir baja resistencia al impacto.
- El copolímero de injerto de caucho acrílico (A) de la invención se obtiene por polimerización en injerto de un monómero de vinilo en presencia del polímero gomoso (a).
- Los monómeros de vinilo utilizados en la polimerización en injerto preferentemente incluyen un monómero de nitrilo insaturado y un monómero de vinilo aromático y, opcionalmente, un monómero adicional, según sea necesario.
- Los ejemplos de los monómeros de nitrilo insaturado incluyen acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los mismos pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.
- Los ejemplos de monómeros de vinilo aromático incluyen estireno, α -metilestireno y viniltolueno. Los mismos pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.
- Los monómeros adicionales son monómeros que son copolimerizables con los monómeros de nitrilo insaturado y los monómeros de vinilo aromático y que no son monómeros de nitrilo insaturado o monómeros de vinilo aromático. Los ejemplos de los monómeros adicionales incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, N, metacrilato de N-dimetilaminoetilo, acrilamida, metacrilamida, anhídrido de ácido maleico y maleimida N-sustituida. Los monómeros adicionales pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.
- El monómero de vinilo que es polimerizado en injerto para generar el polímero gomoso (a) es preferentemente una mezcla monomérica que incluye un monómero de vinilo aromático tal como estireno y un monómero de nitrilo insaturado tal como acrilonitrilo debido a que se obtiene excelente resistencia al impacto de los artículos conformados obtenibles. Una mezcla de estireno y acrilonitrilo es particularmente preferible.
- En la mezcla de monómeros polimerizados en injerto para generar el polímero gomoso (a), la proporción de monómeros de nitrilo insaturado es preferentemente 3 a 50 % en masa, y más preferentemente 10 a 40 % en masa in la mezcla monomérica (100 % en masa). Cuando la proporción de monómeros de nitrilo insaturado es no menos que el límite inferior, los artículos conformados obtenibles exhiben buena resistencia al impacto. Cuando la proporción de monómeros de nitrilo insaturado es no más que el límite superior, los artículos conformados obtenibles se suprimen de la decoloración debido al calor.
- La proporción de monómeros de vinilo aromático es preferentemente 20 a 97 % en masa, y más preferentemente 30 a 80 % en masa en la mezcla monomérica (100 % en masa). Cuando la proporción de monómeros de vinilo aromático es no menos que el límite inferior, se obtienen buenas propiedades de conformación. Cuando la proporción de monómeros de vinilo aromático es no más que el límite superior, los artículos conformados obtenibles exhiben buena resistencia al impacto.
- En la mezcla monomérica (100 % en masa), la proporción de monómeros adicionales es preferentemente no más que 50 % en masa, y más preferentemente no más que 40 % en masa. Cuando la proporción de monómeros adicionales es no más que el límite superior, se obtiene un buen equilibrio entre la resistencia al impacto y la apariencia.
- Preferentemente, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) de la invención se produce mediante la

polimerización en emulsión de la mezcla monomérica anterior en presencia del látex de polímero gomoso (a).

En forma similar a la producción del polímero gomoso (a), el emulsionante utilizado en la polimerización en emulsión es preferentemente un emulsionante aniónico. Desde los puntos de vista tal como la supresión de la hidrólisis de los monómeros polifuncionales, alquénilsuccinatos dipotásicos son preferibles.

- 5 Los iniciadores de polimerización ilustrativos utilizados en la polimerización en emulsión incluyen peróxidos, iniciadores azo, e iniciadores redox que incluyen combinaciones de agentes oxidantes y agentes reductores.

La polimerización en emulsión puede incluir agentes de transferencia de cadena con el fin de ajustar la relación de injerto y los pesos moleculares de los componentes injertados.

- 10 En la polimerización en emulsión, los monómeros tal como monómeros de vinilo aromático y monómeros de nitrilo insaturado pueden añadirse mediante un procedimiento tal como adición de lotes, adición por lotes o adición sucesiva. Estos procedimientos pueden ser utilizados en combinación de tal manera que, por ejemplo, se añade una porción a la vez y se añade la parte restante sucesivamente. También es posible adoptar un procedimiento en el que los monómeros son retenidos durante un tiempo después de que se añaden, y después de ello se añade el iniciador de polimerización para iniciar la polimerización.

- 15 Después de la polimerización en emulsión, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) puede recuperarse del látex del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) mediante el siguiente procedimiento.

- 20 El látex de copolímero de injerto se añade al agua caliente en la que se ha disuelto un coagulante, solidificando de esta manera el copolímero de injerto. A continuación, el copolímero de injerto solidificado se vuelve a dispersar en agua o en agua caliente para dar una suspensión, y el copolímero se lava eluyendo el emulsionante residual que permanece en el copolímero de injerto en el agua.

Posteriormente, la suspensión se deshidrata con un dispositivo tal como un deshidratador y el sólido resultante se seca con un secador tal como un secador en el aire, recuperando de esta manera el copolímero de injerto en forma de polvo o partículas.

- 25 En una realización, el látex de copolímero de injerto de caucho acrílico (A) se puede mezclar junto con un látex de copolímero de injerto de caucho acrílico (B) que se describe más adelante y opcionalmente con un látex de polímero adicional, y después de ello el copolímero puede ser recuperado en el manera anterior.

- 30 Los ejemplos de los coagulantes incluyen ácidos inorgánicos (tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido nítrico) y sales metálicas (tal como cloruro de calcio, acetato de calcio y sulfato de aluminio). Los coagulantes se seleccionan apropiadamente de acuerdo con el tipo de emulsionante. Por ejemplo, cualquier coagulante puede ser utilizado en la caso en el que una sal de carboxilato (tal como una sal de ácido graso o un jabón de ácido de colofonia) sola se utiliza como emulsionante. Un ácido inorgánico no funciona suficientemente y una sal de metal tiene que ser utilizada en la caso en el que el emulsionante es uno que exhibe poder emulsionante estable incluso en una región ácida tal como alquilbencenosulfonato de sodio.

- 35 En el copolímero de injerto de caucho acrílico (A), el contenido del polímero gomoso (a) es preferentemente 10 a 90 partes en masa, más preferentemente 20 a 80 partes en masa, y particularmente preferentemente 30 a 70 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de injerto de caucho acrílico (A). Cuando el contenido de el polímero gomoso (a) es no menos que el límite inferior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible logra aún mayor resistencia al impacto. Cuando el contenido de el polímero gomoso (a) es no más que el límite superior, el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) obtenible y la composición de resina termoplástica obtenible pueden mantener buena apariencia.

- 40 La relación de injerto del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) es preferentemente 30 a 90%, y particularmente preferentemente 50 a 80%. Este intervalo de la relación de injerto del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) asegura que se mantenga buena apariencia. La relación de injerto del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) puede determinarse mediante un procedimiento que se describe después en los Ejemplos.

- 45 Además, es preferible que la viscosidad reducida de los componentes de copolímero de injerto de caucho acrílico (A) solubles en acetona sea 0,40 a 1,00 g/dl, y particularmente preferentemente 0,50 a 0,80 g/dl. La resistencia al impacto además puede incrementarse cuando la viscosidad reducida de componentes de copolímero de injerto de caucho acrílico (A) solubles en acetona es no menos que el límite inferior. Cuando la viscosidad reducida es no más que el límite superior, pueden mantenerse buenas propiedades de apariencia y conformación. La viscosidad reducida de componentes de copolímero de injerto de caucho acrílico (A) solubles en acetona puede determinarse mediante un procedimiento que se describe después en los Ejemplos.

[Composición de resinas termoplásticas]

Una composición de resina termoplástica de acuerdo a la presente invención incluye el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) inventivo que se describe más arriba. Preferentemente, la composición de resina termoplástica

incluye el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) inventivo y un copolímero de injerto de caucho acrílico (B) que se obtiene mediante la polimerización de un monómero de vinilo en presencia de un polímero gomoso que incluye unidades monoméricas de éster de acrilato (de aquí en adelante, a veces referido como "polímero gomoso (b)") y que tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de 70 a 200 nm (de aquí en adelante, a veces referido como "copolímero de injerto de caucho acrílico (B) de la invención").

El polímero gomoso (b) utilizado en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) de la invención incluye unidades monoméricas de éster de acrilato como componentes esenciales.

Los monómeros de éster de acrilato son deseablemente ésteres de acrilato de alquilo que tienen un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono. Los ésteres de ácido acrílico y alcoholes lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono se utilizan como tales ésteres de acrilato de alquilo. Los ejemplos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular, son preferibles los que tienen un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono. Estos ésteres pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

El polímero gomoso (b) puede incluir unidades monoméricas polifuncionales además de las unidades monoméricas de éster de acrilato. En tales casos, los monómeros polifuncionales utilizados en el polímero gomoso (b) no son particularmente limitados y pueden ser cualquiera de los monómeros polifuncionales conocidos. Los ejemplos de tales monómeros polifuncionales conocidos incluyen ésteres de di(met)acrilato de dioles tal como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol y diacrilato de 1,6-hexanodiol, así como cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimelitato de trialilo y metacrilato de alilo. Los mismos pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Además, el polímero gomoso (b) puede incluir un monómero adicional según se requiera que es copolimerizable con los monómeros de éster de acrilato. Los ejemplos de los monómeros adicionales copolimerizables con los monómeros de éster de acrilato incluyen monómeros de vinilo aromático tal como estireno, α -metilestireno y p-metilestireno, monómeros de nitrilo insaturado tal como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y monómeros de éster de metacrilato tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Estos monómeros pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Además, el polímero gomoso (b) utilizado en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) inventivo puede ser un caucho compuesto formado entre un polímero gomoso que incluye unidades monoméricas de éster de acrilato, y un polímero gomoso compuesto por unidades monoméricas distintas de unidades monoméricas de éster de acrilato. Por ejemplo, el polímero gomoso compuesto por unidades monoméricas distintas de unidades monoméricas de éster de acrilato may be caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de dieno o poliorganosiloxano. El caucho compuesto puede obtenerse mediante un procedimiento conocido, por ejemplo, mediante la polimerización de un monómero de éster de acrilato en presencia de un polímero gomoso compuesto por unidades monoméricas distintas de unidades monoméricas de éster de acrilato.

Con respecto a 100 % en masa del polímero gomoso (b), el contenido de las unidades monoméricas de éster de acrilato es preferentemente no menos que 75 masa, más preferentemente no menos que 85 % en masa, y particularmente preferentemente no menos que 95 % en masa. Si el contenido de las unidades monoméricas de éster de acrilato es menor que el límite inferior, la composición de resina termoplástica obtenible puede deteriorarse en cualquiera de la resistencia a la intemperie, resistencia al impacto, rigidez y apariencia.

En el polímero gomoso (b), el contenido de las unidades monoméricas polifuncionales es preferentemente no más que 3 partes en masa, más preferentemente no más que 2 partes en masa, particularmente preferentemente no más que 1 parte en masa, y más preferentemente no más que 0,05 partes en masa, más preferentemente no menos que 0,1 parte en masa, particularmente preferentemente no menos que 0.15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de las unidades monoméricas de éster de acrilato. Si el contenido de las unidades monoméricas polifuncionales en el polímero gomoso (b) excede el límite superior, la composición de resina termoplástica obtenible puede deteriorarse en la resistencia al impacto. Cualquier contenido debajo del límite inferior puede resultar en una disminución en la apariencia.

En el caso en que el polímero gomoso (b) incluye unidades de monómeros adicionales copolimerizables con monómeros de éster de acrilato, el contenido de las mismas en el polímero gomoso (b) es preferentemente no más que 25 % en masa, más preferentemente no más que 15 % en masa, y particularmente preferentemente no más que 5 % en masa. Si el contenido de las unidades de monómeros adicionales excede el límite superior, la composición de resina termoplástica obtenible puede deteriorarse en cualquiera de la resistencia a la intemperie, resistencia al impacto, rigidez y apariencia.

Un látex del polímero gomoso (b) para el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es preferentemente producido por polimerización en emulsión. En particular, es preferible que el látex sea producido por un procedimiento de polimerización en emulsión por lotes con la adición por lotes del monómero de éster de acrilato de tal manera que el 100 % en masa de la totalidad del monómero de éster de acrilato utilizada en la producción de el polímero gomoso

- (b) es polimerizado en una tasa de polimerización de no menos que 3 % en masa/minuto, y particularmente no menos que 3,5 % en masa/minuto. Si la tasa de polimerización es menor que el límite inferior, la apariencia de la composición de resina termoplástica obtenible puede deteriorarse. El límite superior de la tasa de polimerización no es particularmente limitada. En la producción industrial, sin embargo, la eliminación del calentamiento de polimerización es más difícil a media que la tasa de polimerización aumenta. De ese modo, la tasa de polimerización es habitualmente no más que 20 % en masa/minuto, y más preferentemente no más que 10 % en masa/minuto.

Debido a que un análisis estructural en detalle del polímero gomoso (b) no es posible, se desconocen las razones detalladas del por qué la tasa de polimerización anterior proporciona una mejora en la apariencia. Sin embargo, es probable que se produzca un cambio en la estructura de reticulación del polímero gomoso (b).

- Los iniciadores redox que incluyen combinaciones de agentes oxidantes y agentes reductores son preferibles como iniciadores de polimerización utilizados en la polimerización en emulsión. El uso de iniciadores térmicamente descomponibles tal como peróxidos e iniciadores azo es desventajoso en la industria debido a que debe utilizarse grandes cantidades de iniciadores con el fin de controlar la tasa de polimerización dentro del intervalo anterior así como debido a que la polimerización implica altas temperaturas. Cuando se usa un iniciador redox, la tasa de polimerización se puede ajustar mediante el control de la cantidad de iones de metal como catalizador así como las cantidades de agente oxidante y agente reductor.

- El polímero gomoso (b) utilizado en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) preferentemente tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de no menos que 70 nm, más preferentemente no menos que 80 nm, y no más que 200 nm, más preferentemente no más que 170 nm, particularmente preferentemente no más que 150 nm. Si el diámetro de partícula promedio en volumen del polímero gomoso (b) es menor que el límite inferior, la composición de resina termoplástica obtenible puede deteriorarse en la resistencia mecánica. Si el diámetro de partícula promedio en volumen excede el límite superior, la apariencia puede deteriorarse.

El copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es obtenido por polimerización en injerto de un monómero de vinilo en presencia del polímero gomoso (b).

- Los monómeros de vinilo utilizados en la presente memoria pueden ser similares a los monómeros de vinilo utilizados en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A). Los ejemplos preferentes y cantidades de los monómeros de vinilo son también similares a aquellos que se describen más arriba.

- El copolímero de injerto de caucho acrílico (B) puede producirse mediante un procedimiento de producción conocido tal como polimerización en emulsión o polimerización continua. De tales procedimientos, un procedimiento de polimerización en emulsión es particularmente preferible. Los agentes utilizados en la polimerización en emulsión tal como emulsionantes, iniciadores y agentes de transferencia de cadena pueden ser agentes conocidos similares a aquellos utilizados en la producción del copolímero de injerto de caucho acrílico (A).

- Después de la polimerización en emulsión, el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) puede recuperarse del látex del copolímero de injerto de caucho acrílico (B) mediante el mismo procedimiento que la recuperación del copolímero de injerto de caucho acrílico (A).

Como ya se describió más arriba, el látex del copolímero de injerto de caucho acrílico (A), el látex del copolímero de injerto de caucho acrílico (B) y opcionalmente un látex de polímero adicional se pueden mezclar juntos, y a partir de entonces el copolímero puede ser recuperado de la manera anterior.

- En el copolímero de injerto de caucho acrílico (B), el contenido del polímero gomoso (b) es preferentemente 10 a 90 partes en masa, más preferentemente 20 a 80 partes en masa, y particularmente preferentemente 30 a 70 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de injerto de caucho acrílico (B). Cuando el contenido del polímero gomoso (b) es no menos que el límite inferior, la composición de resina termoplástica obtenible logra aún mayor resistencia al impacto. Cuando el contenido del polímero gomoso es no más que el límite superior, la composición de resina termoplástica obtenible puede mantener buena apariencia.

- La relación de injerto del copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es preferentemente 30 a 90%, y particularmente preferentemente 35 a 70%. Este intervalo de la relación de injerto del copolímero de injerto de caucho acrílico (B) asegura que se mantenga buena apariencia. La relación de injerto del copolímero de injerto de caucho acrílico (B) puede determinarse mediante un procedimiento que se describe después en los Ejemplos.

- Además, es preferible que la viscosidad reducida de componentes de copolímero de injerto de caucho acrílico (B) solubles en acetona sean 0,40 a 1,00 g/dl, y particularmente preferentemente 0,50 a 0,80 g/dl. La resistencia al impacto además puede incrementarse cuando la viscosidad reducida de componentes de copolímero de injerto de caucho acrílico (B) solubles en acetona es no menos que el límite inferior. Cuando la viscosidad reducida es no más que el límite superior, pueden mantenerse buenas propiedades de apariencia y conformación. La viscosidad reducida de componentes de copolímero de injerto de caucho acrílico (B) solubles en acetona puede determinarse mediante un procedimiento que se describe después en los Ejemplos.

[Resinas termoplásticas (C)]

La composición de resinas termoplásticas de la invención pueden contener una resina termoplástica adicional (C) distinta de los copolímeros de injerto de caucho acrílico (A) y los copolímeros de injerto de caucho acrílico (B). En este caso, los ejemplos de las resinas termoplásticas (C) incluyen resinas de estireno, copolímeros de metacrilato de metilo-estireno (resinas MS), resinas (met)acrílicas, polimetacrilatos de metilo, policarbonatos (PC), tereftalatos de polibutileno (PBT), tereftalatos de polietileno (PET), cloruros de polivinilo, poliolefinas tal como polietilenos y polipropilenos, elastómeros de estireno tal como estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-butadieno (SBR), SBS hidrogenado y estireno-isopreno-estireno (SIS), elastómeros de olefina, elastómeros de poliéster, poliacetales, éteres de polifenileno modificado (resinas de PPE modificado), copolímeros de etileno-acetato de vinilo, sulfuros de polifenileno (PPS), polietersulfonas (PES), polieteretercetonas (PEEK), polialilatos, resinas de poliéster de cristal líquido y poliamidas (nylon). Estas resinas termoplásticas pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

De estas resinas, son preferibles tereftalatos de polibutileno (PBT) desde el punto de vista de una mejora en la resistencia química; son preferibles tereftalatos de polietileno (PET) y resinas de estireno desde el punto de vista de una mejora en la trabajabilidad de conformación; y éteres de polifenileno modificados (PPE modificado) y poliamidas son preferibles desde el punto de vista de una mejora en la resistencia al calor. En cuanto al equilibrio entre la resistencia al Impacto y las propiedades de conformación, las resinas de estireno son particularmente preferibles. Desde el punto de vista de una mejora de la resistencia a la intemperie, las resinas (met) acrílicas son particularmente preferibles. En cuanto al equilibrio entre la resistencia al impacto y resistencia al calor, las resinas de policarbonato son particularmente preferibles.

Las resinas de estireno son resinas que contienen unidades monoméricas de vinilo aromático como componentes esenciales y comonómeros opcionales, por ejemplo, monómeros de nitrilo insaturado tal como cianuro de vinilo, anhídridos de ácido carboxílico instaurado y maleimidas N-sustituidas. Estas unidades monoméricas pueden utilizarse individualmente, pueden utilizarse dos o más clases en combinación.

Las resinas de estireno particularmente preferentes son copolímeros de acrilonitrilo-estireno, copolímeros de acrilonitrilo- α -metilestireno, copolímeros de acrilonitrilo-estireno-N-fenilmaleimida, copolímeros de acrilonitrilo-estireno- α -metilestireno-N-fenilmaleimida y copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida.

En la resina de estireno, la proporción de unidades monoméricas de vinilo aromático es preferentemente 20 a 100 % en masa, más preferentemente 30 a 90 % en masa, y particularmente preferentemente 50 a 80 % en masa con respecto a la mezcla monomérica (100 % en masa) utilizada en la producción de la resina de estireno. Cuando la proporción de monómeros de vinilo aromático es no menos que el límite inferior, la composición de resina termoplástica obtenible exhibe buenas propiedades de conformación.

En la resina de estireno, la proporción de unidades monoméricas de nitrilo insaturado es preferentemente 0 a 50 % en masa, y más preferentemente 10 a 40 % en masa con respecto a la mezcla monomérica (100 % en masa) utilizada en la producción de la resina de estireno. Cuando la proporción de monómeros de nitrilo insaturado es menor que el límite superior, los artículos conformados obtenibles se suprimen de la decoloración debido al calor.

En la resina de estireno, la proporción de comonómeros es preferentemente no más que 55 % en masa, y más preferentemente no más que 40 % en masa con respecto a la mezcla monomérica (100 % en masa) utilizada en la producción de la resina de estireno. Cuando la proporción de comonómeros es no más que el límite superior, los artículos conformados obtenibles exhiben un buen equilibrio entre resistencia al impacto y apariencia.

Las resinas (met)acrílicas son resinas que están compuestas de componentes poliméricos formados de monómeros de éster de metacrilato tal como metacrilato de metilo, o componentes copoliméricos formados de monómeros de éster de metacrilato así como monómeros de éster de acrilato tal como acrilato de metilo y/o monómeros adicionales copolimerizables con monómeros de éster de metacrilato y monómeros de éster de acrilato. En la resina (met)acrílica, la relación en masa del monómero de éster de metacrilato y el monómero de éster de acrilato está preferentemente en el intervalo de 100/0 a 50/50, y más preferentemente 99/1 a 80/20. Si la relación del monómero de éster de acrilato es mayor que este intervalo, la composición de resina termoplástica obtenible tiende a ser deteriorada en estabilidad térmica y resistencia al calentamiento.

Es preferible que el metacrilato de metilo sea utilizado como el monómero de éster de metacrilato y el acrilato de metilo sea utilizado como el monómero de éster de acrilato.

Los ejemplos específicos de las resinas (met)acrílicas incluyen "ACRYPET VHS" y "ACRYPET MD" fabricadas por Mitsubishi Rayon Co., Ltd., y "PARAPET G", fabricada por Kuraray CO., LTD comercialmente disponibles.

Las resinas de policarbonato (PC) preferentemente tienen un peso molecular medio de viscosidad (Mv) en el intervalo de 10.000 a 45.000, y particularmente preferentemente 13.000 a 40.000. Si el peso molecular promedio de viscosidad de la resina de policarbonato es menor que este intervalo, la resistencia al impacto tiende a deteriorarse. Si el peso molecular medio de viscosidad excede este intervalo, la fluidez se deteriora para causar malas propiedades de conformación y la apariencia de los productos tiende a ser inferior.

Los ejemplos específicos de las resinas de policarbonato (PC) incluyen "serie Lupilon" y "serie NOVAREX" fabricadas por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation y "serie TARFLON" fabricada por Idemitsu Kosan Co., Ltd, disponibles en el mercado.

- 5 Las resinas termoplásticas adicionales (C) puede ser producidas por procedimientos de producción conocidos, tales como polimerización en emulsión, polimerización en suspensión y polimerización en masa continua.

[Componentes de resina]

Como componentes de resina, la composición de resina termoplástica de la invención esencialmente contiene el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) y preferentemente además contiene el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) y opcionalmente la resina termoplástica adicional (C).

- 10 La composición de resina termoplástica de la invención preferentemente incluye los polímeros gomosos en una cantidad total de 5 a 30 partes en masa, y más preferentemente 7 a 25 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de los componentes de resina en la composición de resina termoplástica. Cuando el contenido de los polímeros gomosos en la composición de resina termoplástica es no menos que el límite inferior, la resistencia al impacto de la composición de resina termoplástica obtenible se incrementa más. Cuando el contenido de los
- 15 polímeros gomosos es no más que el límite superior, la composición de resina termoplástica obtenible puede mantener buena apariencia y fluidez.

- En la composición de resina termoplástica de la invención, es preferible que la cantidad del polímero gomoso (a) en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) sea 20 a 70 % en masa y la cantidad del polímero gomoso (b) en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) sea 30 a 80 % en masa con respecto al total de los polímeros gomosos
- 20 en la composición de resina termoplástica tomado como 100 % en masa. Más preferentemente, la cantidad del polímero gomoso (a) en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) es 30 a 60 % en masa y la cantidad del polímero gomoso (b) en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es 40 a 70 % en masa. La resistencia al impacto de la composición de resina termoplástica obtenible se incrementa más cuando la cantidad del polímero gomoso (a) en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) es no menos que el límite inferior y la cantidad del
- 25 polímero gomoso (b) en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es no más que el límite superior. La composición de resina termoplástica obtenible puede mantener buena apariencia cuando la cantidad del polímero gomoso (a) en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) es no más que el límite superior y la cantidad del polímero gomoso (b) en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es no menos que el límite inferior.

- 30 Cuando la composición de resina termoplástica que incluye el copolímero de injerto de caucho acrílico de la invención además contiene la resina termoplástica adicional (C), el contenido de la misma es preferentemente 0 a 70 partes en masa, y más preferentemente 10 a 65 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de los componentes de resina en la composición de resina termoplástica. Una buena apariencia puede mantenerse cuando la cantidad del resina termoplástica adicional (C) utilizada no más que el límite superior.

[Componentes adicionales]

- 35 Las composiciones de resina termoplástica de la invención pueden contener componentes adicionales según se requiera tal como colorantes incluyendo pigmentos y tinturas, estabilizadores térmicos, estabilizadores de la luz, agentes de refuerzo, cargas, retardantes de llama, agentes espumantes, lubricantes, plastificantes, agentes antiestáticos y adyuvantes de procesamiento.

[Procedimiento de producción de composiciones de resina termoplástica]

- 40 Por ejemplo, la composición de resina termoplástica de la invención se produce mediante el mezclado del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) con el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) y opcionalmente con la resina termoplástica adicional (C) y los componentes adicionales mediante el uso de un mezclador tal como un mezclador de dos cilindros o un mezclador Henschel, y mediante el amasado en estado fundido de la mezcla descargada del mezclador. La mezcla se puede amasar en estado fundido con una amasadora tal como una
- 45 extrusora de tornillo simple o de doble tornillo, un mezclador Banbury, una amasadora de calentamiento o rodillos.

[Artículos conformados de resina termoplástica]

Los artículos conformados de resina termoplástica de la invención que son producidos por la conformación de las composiciones de resina termoplástica inventivas pueden utilizarse en varias aplicaciones.

- 50 Los ejemplos de los procedimientos para conformar las composiciones de resina termoplástica incluyen moldeo por inyección, extrusión, moldeo por soplado, moldeo por compresión, calandrado y extrusión de película soplada.

La composición de resina termoplástica inventiva se puede utilizar como un material para la formación de una capa de revestimiento sobre sustratos tal como otras resinas o metales.

En este caso, los ejemplos de otras resinas que forman los sustratos en los que una capa de recubrimiento de la composición de resina termoplástica inventiva debe ser proporcionada incluyen las resinas que se describen más

arriba como las resinas termoplásticas adicionales (C), resinas termoplásticas modificadas con caucho resinas tal como A resinas BS y resinas de poliestireno de alto impacto (HIPS), y resinas termoestables tal como resinas fenólicas y resinas de melamina.

- 5 Mediante el recubrimiento de tales sustratos resinosos o metálicos con la composición de resina termoplástica inventiva, pueden producirse diseños resistentes a la intemperie y con buena apariencia.

- 10 Los artículos conformados se pueden utilizar en diversas aplicaciones. Por ejemplo, los artículos conformados se pueden usar de forma adecuada en la industria como piezas de vehículos, en particular diversas partes exteriores e interiores utilizadas sin pintura, piezas de construcción tal como materiales de pared y marcos de ventanas, utensilios para comer, juguetes, piezas electrónicas para el hogar tal como carcasas e limpiadoras al vacío, carcasas de televisión y carcasas de aire acondicionado, partes interiores, piezas de buques marinos y carcasas de equipos eléctricos tal como carcasas de aparatos de comunicación, carcasas de ordenadores portátiles, cajas de terminales móviles y carcasas de proyector de cristal líquido.

EJEMPLOS

- 15 La presente invención se describirá en más detalle a modo de ejemplos. Sin embargo, el alcance de la invención no está limitado por estos ejemplos. En los siguientes ejemplos, el término "parte (s)" es en masa a menos que se indique lo contrario.

Las propiedades de polímeros gomosos y copolímeros de injerto de caucho acrílico y características de los artículos conformados obtenidos fueron medidas y evaluadas por los siguientes procedimientos.

<Contenido de sólidos >

- 20 Exactamente se pesó 1 g de un látex. Los componentes volátiles se evaporaron a 200 °C durante un período de 20 minutos, y se midió la masa del residuo. El contenido de sólidos en el látex se determinó a partir de la siguiente ecuación.

$$\text{Contenido de sólidos (\%)} = \text{masa de residuo} / \text{masa de látex} \times 100$$

<Conversión por polimerización >

- 25 Después de la medición del contenido de sólidos, la conversión por polimerización se determinó a partir de la siguiente ecuación.

$$\text{Conversión por polimerización (\%)} = \{S \div 100 \times \text{masa total de materiales} - \text{masa de materiales distintos de monómeros y agua}\} / \text{masa total de monómeros} \times 100$$

- 30 En la ecuación, S es el contenido de sólidos (%), y la masa total de materiales es la masa total de los materiales tal como monómeros y agua añadida al reactor.

<Relación de injerto>

La relación de injerto de un copolímero de injerto se calculó por el siguiente procedimiento.

- 35 Se añadió 80 ml de acetona a 2,5 g del copolímero de injerto, y la mezcla se sometió a reflujo en un baño de agua caliente a 65 °C durante 3 horas para extraer los componentes solubles en acetona. Los componentes residuales insolubles en acetona se separaron por separación centrífuga y se secaron. Se midió el peso en seco, y se calculó la proporción en masa de los componentes insolubles en acetona en el copolímero de injerto. La relación de injerto se calculó a partir de la siguiente ecuación basada en la proporción en masa de los componentes insolubles en acetona en el copolímero de injerto.

[Ecuación matemática 1]

- 40 Relación de injerto (%) = (proporción en masa de componentes insolubles en acetona – proporción en masa de polímero gomoso) / proporción en masa de polímero gomoso × 100

<Viscosidad reducida>

- 45 La viscosidad reducida se midió con respecto a 0,2 g/dl de solución de un copolímero en N, N-dimetilformamida con un viscosímetro Ubbelohde a 25 ° C. La medición de la viscosidad reducida se realizó utilizando los componentes solubles en acetona del copolímero de injerto que habían sido extraídos en acetona en la medición de la relación de injerto.

< Peso molecular promedio en viscosidad>

Para determinar el peso molecular promedio en viscosidad (Mv), una solución de cloruro de metileno de una resina de policarbonato se analizó con un viscosímetro Ubbelohde a 20 ° C para medir la viscosidad intrínseca [η]. El peso

molecular promedio en viscosidad se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$[\eta]=1,23 \times 10^{-4} \times (Mv)^{0,83}$$

<Diámetro de partícula promedio en volumen, y producción de partículas con diámetros de partículas de no más que 200 nm>

- 5 Estas propiedades se determinaron mediante un procedimiento de dispersión de luz dinámica utilizando Nanotrak UPA-EX150 fabricado por NIKKISO CO., LTD.

<Tasa de volumen de masa fundida >

- 10 La tasa de volumen de masa fundida de una composición de resina termoplástica se midió por un procedimiento de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura del tambor de 220 °C y una carga de 98 N. La tasa de volumen de masa fundida es un indicador de la fluidez de una composición de resina termoplástica.

<Resistencia al impacto de Charpy>

La resistencia al impacto de Charpy de un artículo conformado se midió por un procedimiento de acuerdo con la norma ISO 179 con respecto a una pieza de ensayo con muescas en V que había sido acondicionado en una atmósfera a 23 °C durante al menos 12 horas.

- 15 <Módulo de flexión>

Para determinar el módulo de flexión de un artículo conformado, una pieza de ensayo con un espesor de 4 mm se ensayó mediante un procedimiento de acuerdo con el procedimiento de prueba ISO 178 a una temperatura de medición de 23 °C.

<Temperatura de deflexión bajo carga>

- 20 La temperatura de deflexión bajo carga de un artículo conformado se midió por un procedimiento de plano con 1,83 MPa y 4 mm de acuerdo con el procedimiento de prueba ISO 75.

<Brillo>

- 25 Para determinar el brillo de la superficie de un artículo conformado, una composición de resina termoplástica se moldeó por inyección (Velocidad de inyección: 40 g/seg.) en una placa de 100 mm x 100 mm x 3 mm, y se obtuvo el brillo a partir de la reflectancia medida a un ángulo de incidencia de 60° y un ángulo de reflexión de 60° con goniofotómetro digital UGV-5D fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.

En los EJEMPLOS 11 a 28 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 3 a 5, el brillo se midió de la misma manera que anteriormente con respecto a la superficie de las piezas de ensayo de placa plana de 100 x 100 x 2 mm obtenidas por moldeo por inyección a una velocidad de inyección de 10 g/segundo. o 40 g/seg.

- 30 < Propiedades de producción de color>

Una composición de resina termoplástica fue moldeada por inyección (velocidad de inyección de 40 g/seg.) en una placa de 100 mm x 100 mm x 3 mm, y L * se midió con colorímetro CM-508D fabricado por Minolta. Un valor más pequeño de L * indica mejores propiedades de producción de color.

- 35 En los EJEMPLOS 11 a 28 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 3 a 5, las propiedades de producción de color se midieron de la misma manera que anteriormente con respecto a la superficie de piezas de ensayo de placa plana de 100 x 100 x 2 mm obtenidas por moldeo por inyección a una velocidad de inyección de 10 g/seg. o 40 g/seg.

[Ejemplo sintético 1: Producción de látex de copolímero que contiene grupo ácido (K)]

Bajo un flujo de nitrógeno, un reactor equipado con un recipiente de inyección de reactivo, un tubo condensador, un calentador de camisa y un agitador, se cargó con:

- 40 agua desionizada (en adelante, simplemente agua) 200 partes,

oleato de potasio 2 partes,

diocilsulfosuccinato de sodio, 4 partes,

sulfato ferroso heptahidratado 0,003 partes,

etilendiaminotetraacetato disódico 0,009 partes y

- 45 formaldehído sulfoxilato sódico 0,3 partes.

La temperatura se elevó a 60 ° C. Cuando la temperatura alcanzó los 60 ° C, una mezcla que consistía en:

acrilato de n-butilo 82 partes,

ácido metacrílico 18 partes, y

hidroperóxido de cumeno 0,5 partes, se añadieron continuamente gota a gota durante un período de 120 minutos. Después de la terminación de la adición gota a gota, el envejecimiento se realizó a 60 ° C durante 2 horas. Por lo tanto, se obtuvo un látex de copolímero que contenía grupo ácido (K) que tenía un contenido de sólidos de 33%, una conversión por polimerización de 96%, y un diámetro de partícula promedio en volumen del copolímero que contenía grupo ácido de 150 nm.

[Ejemplo sintético 2: Producción de látex de polímero gomoso (a-1)]

<Primera etapa>

Durante la ejecución de la agitación, un reactor equipado con un recipiente de inyección de reactivo, un tubo condensador, un calentador de camisa y un agitador, se cargó con:

agua 310 partes,

alquenilsuccinato dipotásico (LATEMUL ASK fabricado por Kao Corporation) 1 parte,

acrilato de n-butilo 80 partes,

metacrilato de alilo 0,48 partes,

isocianurato de trialilo 0,4 partes, y

hidroperóxido de t-butilo 0,2 partes. El reactor se purgó con nitrógeno, y se aumentó la temperatura de los contenidos. A una temperatura interior de 55 °C, se añadió una solución acuosa que consistía en:

sulfoxilato de formaldehído sódico 0,3 partes,

sulfato ferroso heptahidratado 0,0001 partes,

etilendiaminotetraacetato disódico 0,0003 partes, y

agua 10 partes, y se inició la polimerización. Después se que observó la generación de calor de la polimerización, la temperatura de la camisa se controló a 75 °C. La polimerización se ejecutó continuamente hasta que la generación de calor de polimerización cesó, y se dejó el sistema en reposo durante 1 hora. El polímero gomoso obtenido tenía un diámetro de partícula promedio en volumen de 100 nm. Al sistema de polimerización, se añadió 1 parte en términos de contenido sólido de una solución de pirofosfato de sodio acuoso al 5%. (El pH de la mezcla líquida era 9,1). La temperatura de la camisa se controló de modo que la temperatura en el interior fuera 70 °C.

A una temperatura interior de 70 °C, el látex de copolímero que contenía grupo ácido (K) se añadió en una cantidad de 3 partes en términos de contenido sólido. La mezcla se agitó durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura interior en 70 °C, extendiendo así las partículas. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la extensión fue de 420 nm.

<Segunda etapa>

A una temperatura interior de 70 °C, se añadió una solución acuosa que consistía en

sulfoxilato de formaldehído sódico 0,03 partes,

sulfato ferroso heptahidratado 0,002 partes,

etilendiaminotetraacetato disódico 0,006 partes, y

agua 80 partes. Posteriormente, se añadió en gotas durante un período de 1 hora un líquido de mezcla que consistía en:

acrilato de n-butilo 20 partes,

metacrilato de alilo 0,12 partes,

isocianurato de trialilo 0,1 partes, y

hidroperóxido de t-butilo 0,02 partes. Después de la terminación de la adición gota a gota, el sistema se mantuvo a una temperatura de 70 ° C durante 1 hora y se enfrió después. Así, se obtuvo un látex de polímero gomoso (a-1) que

tenía un contenido de sólidos de 18% y un diámetro de partícula promedio en volumen del polímero gomoso de 450 nm. La conversión por polimerización fue de 97%, y la proporción de partículas con diámetros de partícula de no más que 200 nm fue de 10%.

[Ejemplo sintético 3: producción de látex de polímero gomoso (a-2) a (a-5) y látex de polímero gomoso (x-1) a (x-2)]

- 5 Los látex de polímero gomoso (a-2) a (a-5) y látex de polímero gomoso (x-1) a (x-2) se obtuvieron de la misma manera que el ejemplo sintético 2, excepto que se utilizaron metacrilato de alilo e isocianurato de trialilo en las cantidades que se describen en la Tabla 1.

[Ejemplo sintético 4: Producción de látex de polímero gomoso (a-6)]

- 10 Se obtuvo un látex de polímero gomoso (a-6) de la misma manera que el ejemplo sintético 2, excepto que la solución de pirofosfato de sodio acuoso al 5% y el látex de copolímero que contenía grupo ácido (K) se añadieron en cantidades de 2 partes y 3 partes en términos de contenido de sólidos, respectivamente, en la extensión. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la extensión fue de 510 nm. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la polimerización de 20 partes de acrilato de n-butilo fue 550 nm.

[Ejemplo sintético 5: Producción de látex de polímero gomoso (a-7)]

- 15 Se obtuvo un látex de polímero gomoso (a-7) de la misma manera que el ejemplo sintético 2, excepto que la solución de pirofosfato de sodio acuoso al 5% y el látex de copolímero que contenía grupo ácido (K) se añadieron en cantidades de 1 parte y 4 partes en términos de contenido de sólidos, respectivamente, en la extensión. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la extensión fue de 325 nm. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la polimerización de 20 partes de acrilato de n-butilo fue 350 nm.

- 20 [Ejemplo sintético 6: producción de látex de polímero gomoso (a-8)]

Se obtuvo un látex de polímero gomoso (a-8) de la misma manera que el ejemplo sintético 2, excepto que la carga inicial de materiales tal como monómeros se cambió como se describe en la Tabla 1 y que la polimerización de monómeros tal como acrilato de n-butilo después de la extensión no se llevó a cabo. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la extensión fue de 430 nm.

- 25 [Ejemplo sintético 7: producción de látex de polímero gomoso (a-9)]

- 30 Se obtuvo un látex de polímero gomoso (a-9) de la misma manera que el ejemplo sintético 2, excepto que la solución de pirofosfato de sodio acuoso al 5% y el látex de copolímero que contenía grupo ácido (K) se añadieron en cantidades de 3 partes y 3 partes en términos de contenido de sólidos, respectivamente, en la extensión. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la ampliación fue de 600 nm. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la polimerización de 20 partes de acrilato de n-butilo fue 650 nm.

[Ejemplo sintético 8: Producción de látex de polímero gomoso (a-10)]

- 35 Se obtuvo un látex de polímero gomoso (a-10) de la misma manera que el ejemplo sintético 2, excepto que la solución de pirofosfato de sodio acuoso al 5% y el látex de copolímero que contenía grupo ácido (K) se añadieron en cantidades de 1 parte y 5 partes en términos de contenido de sólidos, respectivamente, en la extensión. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la ampliación fue de 280 nm. El diámetro de partícula promedio en volumen después de la polimerización de 20 partes de acrilato de n-butilo fue de 300 nm.

Las condiciones para la síntesis del látex de polímero gomoso (a-1) a (a-10) y (x-1) a (x-2), así como las propiedades tal como diámetros de partícula de los polímeros gomosos obtenidos se describen en la Tabla 1.

Tabla 1

Polímero gomoso	Primera etapa				Diámetro de partículas después de la extensión (nm)	Segunda etapa				Polímetro gomoso		Cantidad total de unidades monoméricas polifuncionales (*1)	Relación de AMA:TAIC (*2)
	BA (partes en masa)	AMA (partes en masa)	TAIC (partes en masa)	BDMA (partes en masa)		BA (partes en masa)	AMA (partes en masa)	TAIC (partes en masa)	BDMA (partes en masa)	Diámetro de partículas promedio en volumen (nm)	Prop. De 200 nm o partículas más finas /% en volumen)		
(a-1)	80	0,48	0,40	—	100	20	0,12	0,10	—	450	10	1,10	54,5:45,5
(a-2)	80	0,96	0,08	—	100	20	0,24	0,02	—	450	9	1,30	92,3:7,7
(a-3)	80	0,24	0,40	—	100	20	0,06	0,10	—	450	8	0,80	37,5:62,5
(a-4)	80	0,96	0,40	—	100	20	0,24	0,10	—	450	10	1,70	70,6:29,4
(a-5)	80	0,24	0,08	—	100	20	0,06	0,02	—	450	7	0,40	75,0:25,0
(a-6)	80	0,48	0,40	—	100	20	0,12	0,10	—	550	4	1,10	54,5:45,5
(a-7)	80	0,48	0,40	—	100	20	0,12	0,10	—	350	18	1,10	54,5:45,5
(a-8)	100	0,48	0,50	—	100	—	—	—	—	430	5	0,98	49,0:51,0
(a-9)	80	0,48	0,40	—	100	20	0,12	0,10	—	650	1	1,10	54,5:45,5
(a-10)	80	0,48	0,40	—	100	20	0,12	0,10	—	300	29	1,10	54,5:45,5
(x-1)	80	—	0,40	—	100	20	—	0,10	—	450	8	0,50	0:100
(x-2)	80	0,24	—	0,08	100	20	0,06	—	0,02	450	10	0,40	—
BA: acrilato de n-butilo													
AMA: metacrilato de alilo													
TAIC: isocianurato de triaililo													
BDMA: dimetacrilato de 1,3-butanediol													
(*1): partes en masa respecto de 100 partes en masa de monómero de éster de acrilato													
(*2): % en masa respecto de 100 % en masa de la cantidad total de monómeros polifuncionales													

[Ejemplo 1: Producción de copolímero de injerto (a-1)]

Un reactor equipado con un recipiente de inyección de reactivo, un tubo condensador, un calentador de camisa y un agitador, se cargó con:

agua (incluyendo el agua en el látex de polímero gomoso) 230 partes,

5 látex de polímero de gomoso (A-1) 50 partes (en términos de contenido sólido),

alquenilsuccinato dipotásico (LATEMUL ASK fabricado por Kao Corporation) 0,5 partes, y

sulfoxilato de formaldehído sódico 0,3 partes. El reactor se purgó a fondo con nitrógeno. A partir de entonces, la temperatura en el interior se aumentó a 70 °C, mientras se realizaba la agitación.

10 A continuación, la temperatura se elevó a 80 ° C mientras se realizaba la adición gota a gota, durante un período de 100 minutos, de un líquido de mezcla que consistía en:

acrilonitrilo 15 partes,

estireno 35 partes, y

hidroperóxido de t-butilo 0,5 partes.

15 Después de la terminación de la adición gota a gota, el sistema se llevó a cabo a una temperatura de 80 ° C durante 30 minutos, y se enfrió después. Así, se obtuvo un látex de copolímero de injerto (A-1).

Posteriormente, 100 partes de una solución acuosa de ácido sulfúrico 1,5% se calentó a 80 ° C, y 100 partes del látex de copolímero de injerto (A-1) se añadió gradualmente gota a gota a la solución acuosa mientras se agitaba la solución acuosa, solidificando así la copolímero de injerto. Además, se aumentó la temperatura a 95 °C, y el sistema se mantuvo a la temperatura durante 10 minutos.

20 A continuación, el sólido se deshidrató, se lavó y se secó para dar un copolímero de injerto en polvo (A-1).

[EJEMPLOS 2 a 10 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 2]

Se obtuvieron los copolímeros de injerto en polvo (A-2) a (A-10) y (X-1) a (X-2) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el látex de polímero gomoso se cambió como se describe en Tabla 2.

25 Las condiciones para la síntesis de los copolímeros de injerto (A-2) a (A-10) y (X-1) a (X-2) así como los resultados de las evaluaciones de la propiedad, se describen en la Tabla 2.

Tabla 2

	Copolímero de injerto	Polímero gomoso	Relación de injerto (%)	Viscosidad reducida de componentes solubles en acetona (dl/g)
Ejemplo 1	(A-1)	(a-1)	52	0,69
Ejemplo 2	(A-2)	(a-2)	70	0,60
Ejemplo 3	(A-3)	(a-3)	45	0,76
Ejemplo 4	(A-4)	(a-4)	73	0,59
Ejemplo 5	(A-5)	(a-5)	41	0,79
Ejemplo 6	(A-6)	(a-6)	50	0,72
Ejemplo 7	(A-7)	(a-7)	54	0,68
Ejemplo 8	(A-8)	(a-8)	60	0,66
Ejemplo 9	(A-9)	(a-9)	50	0,72
Ejemplo 10	(A-10)	(a-10)	55	0,68
Ejemplo Comparativo 1	(X-1)	(x-1)	34	0,85
Ejemplo Comparativo 2	(X-2)	(x-2)	53	0,70

[Ejemplo sintético 9: Producción de copolímero de injerto (B-1)]

Durante la realización de la agitación, un reactor equipado con un contenedor de inyección de reactivo, un tubo condensador, un calentador de camisa y un agitador, se cargó con

agua 240 partes,

5 alqueniilsuccinato dipotásico (LATEMUL ASK fabricado por Kao Corporation) 0,7 partes,

acrilato de n-butilo 50 partes,

metacrilato de alilo 0,15 partes,

dimetacrilato de 1,3-butanodiol 0,05 partes, y

10 hidroperóxido de t-butilo 0,1 partes. El reactor se purgó con nitrógeno, y se aumentó la temperatura de los contenidos.

A una temperatura interior de 55 °C, se añadió una solución acuosa que consistía en:

sulfoxilato de formaldehído sódico 0,2 partes,

sulfato ferroso heptahidratado 0,00015 partes,

etilendiaminotetraacetato disódico 0,00045 partes, y

15 10 partes de agua, y se inició la polimerización. Después de que se observó la generación de calor de la polimerización, la temperatura de la camisa se controló hasta 75 °C. La polimerización se llevó a cabo continuamente hasta que la generación de calor de polimerización cesó, y se dejó el sistema en reposo durante 1 hora. La generación de calor de polimerización cesó en 20 minutos después de que se observó. En la confirmación de que la generación de calor había cesado, la conversión por polimerización fue del 92% y la tasa de polimerización era 4,6% / min. El diámetro de partícula promedio en volumen del polímero gomoso obtenido fue de 105 nm .

20

Mientras se controla la temperatura interior a 70 °C, se añadió una solución acuosa que consistía en:

alqueniilsuccinato dipotásico (LATEMUL ASK fabricado por Kao Corporation) 0,2 partes,

sulfoxilato de formaldehído sódico 0,3 partes,

sulfato ferroso heptahidratado 0,001 partes,

25 etilendiaminotetraacetato disódico 0,003 partes, y

agua 10 partes. Posteriormente, la temperatura se aumentó a 80 °C mientras que se añadía gota a gota, durante un período de 80 minutos, un líquido mezcla que consistía en:

acrilonitrilo 12 partes,

estireno 28 partes, y

30 hidroperóxido de t-butilo 0,2 partes.

Después de la terminación de la adición gota a gota, el sistema se mantuvo a una temperatura de 80 ° C durante 30 minutos y se enfrió después a 75 ° C. Posteriormente, se añadió gota a gota durante un período de 20 minutos un líquido de mezcla que consistía en:

acrilonitrilo 3 partes,

35 estireno 7 partes

normal-octilmercaptano 0,02 partes, y

hidroperóxido de t-butilo 0,05 partes. Después de la terminación de la adición gota a gota, el sistema se mantuvo a una temperatura de 75 ° C durante 60 minutos y se enfrió después. Así, se obtuvo un látex de copolímero de injerto (B-1).

40 Posteriormente, 100 partes de una solución acuosa de ácido sulfúrico 2,0% se calentó a 40 ° C, y 100 partes del látex de copolímero de injerto (B-1) se añadió gradualmente gota a gota a la solución acuosa mientras se agitaba la solución acuosa, solidificando así la copolímero de injerto. Además, se aumentó la temperatura a 95 °C, y el sistema se mantuvo a la temperatura durante 10 minutos.

A continuación, el sólido se deshidrató, se lavó y se secó para dar un copolímero de injerto en polvo (B-1).

[Ejemplo sintético 10: producción de copolímero de injerto (B-2)]

Se obtuvo un copolímero de injerto en polvo (B-2) de la misma manera que el ejemplo sintético 9, excepto que la cantidad de alquenilsuccinato de dipotasio añadido en la polimerización de acrilato de n-butilo se cambió a 0,3 partes.

La generación de calor por la polimerización de acrilato de n-butilo cesó en 22 minutos después de ser observada. En la confirmación de que la generación de calor había cesado, la conversión de polimerización fue del 94% y la tasa de polimerización fue de 4,3% / min. El diámetro de partícula promedio en volumen del polímero gomoso fue de 155 nm.

[Ejemplo sintético 11: Producción de copolímero de injerto (B-3)]

Se obtuvo un copolímero de injerto en polvo (B-3) de la misma manera que el ejemplo sintético 9, excepto que las cantidades de sulfato ferroso heptahidratado y etilendiaminotetraacetato disódico añadido en la polimerización de acrilato de n-butilo se cambiaron a 0,0000375 partes y 0,0001125 partes, respectivamente.

La generación de calor por la polimerización de acrilato de n-butilo cesó en 40 minutos después de ser observada. En la confirmación de que la generación de calor había cesado, la conversión de polimerización fue del 91% y la tasa de polimerización era 2,3% / min. El diámetro de partícula promedio en volumen fue de 130 nm.

Las condiciones para la síntesis de los copolímeros de injerto (B-1) así como resultados de las evaluaciones de las propiedades (B-3), se describen en la Tabla 3

Tabla 3

Copolímero de injerto	Constituyentes del polímero gomoso			Relación de injerto (%)	Viscosidad reducida de componentes solubles en acetona (dl/g)
	AMA (*1) (partes en masa)	BDMA (*1) (partes en masa)	Diámetro de partículas promedio en volumen (nm)		
(B-1)	0,15	0,05	105	35	0,66
(B-2)	0,15	0,05	155	39	0,68
(B-3)	0,15	0,05	130	36	0,68
AMA: metacrilato de alilo					
BDMA: dimetacrilato de 1,3-butanediol					
(*1): partes en masa respecto de 100 partes en masa de monómero de éster de acrilato					

[Ejemplo sintético 12: Producción de resinas termoplásticas (C-1) y (C-2)]

Los copolímeros (C-1) y (C-2) se obtuvieron como resinas termoplásticas (C-1) y (C-2) mediante un procedimiento de polimerización en suspensión conocido. Las composiciones químicas y las viscosidades reducidas de las resinas se describen en la Tabla 4.

[Ejemplo sintético 13: Producción de resina termoplástica (C-3)]

Un copolímero (C-3) se obtuvo como una resina termoplástica (C-3) mediante un procedimiento de polimerización en solución continuo conocido. La composición química y la viscosidad reducida de la resina se describen en la Tabla 4.

[Ejemplo sintético 14: Producción de resina termoplástica (C-4)]

Un copolímero (C-4) se obtuvo como una resina termoplástica (C-4) mediante un procedimiento de polimerización en suspensión conocido. La composición química y la viscosidad reducida de la resina se describen en la Tabla 4.

Una resina de policarbonato (Iupilon S-3000 (peso molecular medio en viscosidad (Mv): 21,000), fabricada por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation) se utilizó como una resina termoplástica (C-5).

Las composiciones de monómeros y las viscosidades reducidas de los copolímeros (C-1) a (C-4) se describen en la Tabla 4.

Tabla 4

Copolímero	AN	ST	AMS	PMID	MMA	MA	Viscosidad reducida (dl/g)
(C-1)	32	68					0,51
(C-2)	28	26	36	10			0,49
(C-3)	15	55		30			0,62
(C-4)					98	2	
AN: acrilonitrilo ST: estireno AMS: alfa-metilestireno PMID: N-fenilmaleimida MMA: metacrilato de metilo MA: acrilato de metilo							

[Ejemplo 11: Producción de composición de resina termoplástica]

5 Se mezclaron con un mezclador Henschel 16 partes de copolímero de injerto (A-1), 24 partes de copolímero de injerto (B-1), 30 partes de la resina termoplástica (C-1), 30 partes de la resina termoplástica (C-2), 0,5 partes de bisestearilamida de etileno, 0,5 partes de ADEKASTAB LA-63PK (fabricado por ADEKA CORPORATION), y 1 parte de negro de carbón No. 960 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) como colorante. La mezcla se extruyó con una extrusora de desgasificación de doble tornillo (TEX30α fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a una temperatura del tambor de 240 °C para formar pélets. Los pélets se ensayaron para determinar la tasa de volumen de masa fundida. Los resultados se describen en la Tabla 5.

10 Los gránulos de resina se moldearon con una máquina de moldeo por inyección de 4 onzas (fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a 220 a 260 °C para dar las piezas deseadas. Se ensayaron las piezas de ensayo para determinar la resistencia al impacto Charpy, el módulo de flexión y la temperatura de deflexión bajo carga. Además, el brillo y las propiedades de producción de color se midieron con respecto a la superficie de piezas de ensayo de placa plana de 100 × 100 × 2 mm obtenidas por moldeo por inyección a una velocidad de inyección de 10 g/seg. o 40 g/seg. Los resultados se describen en la Tabla 5.

[EJEMPLOS 12 a 28 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 3 a 5: Producción de composiciones de resina termoplástica]

20 Los pélets de las composiciones de resina termoplástica se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que los copolímeros de injerto de caucho acrílico (A), los copolímeros de injerto de caucho acrílico (B), los copolímeros de injerto (X) y las resinas termoplásticas (C) se añadieron en las cantidades que se describen en la Tabla 5. Se midieron las propiedades, siendo los resultados descritos en la Tabla 5.

Tabla 5

	Copolímero de injerto (A) o (X)		Copolímero de injerto (B)		Resinas termoplásticas (C)				Cantidad total de polímeros gomosos (partes)	Polímeros gomosos (A) (o(X)):(B) (% en masa)	Tasa de volumen de masa fundida [cm ³ /10min.]	Resistencia al impacto Charpy [kJ/m ²]	Módulo de flexión [GPa]	Temperatura de deflexión bajo carga [°C]	Brillo [%]		Propiedades de producción de color L*	
	Tipo	Partes	Tipo	Partes	Tipo	Partes	Tipo	Partes							10 g/seg.	40 g/seg.	10 g/seg.	40 g/seg.
Ejemplo 11	(A-1)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4,8	14,3	2,5	87	79	91	7,5	7,0
Ejemplo 12	(A-2)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4,5	10,0	2,4	87	87	93	6,8	6,5
Ejemplo 13	(A-3)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5,0	12,2	2,5	87	64	85	10,3	9,1
Ejemplo 14	(A-4)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4,4	9,5	2,5	87	91	94	6,4	6,2
Ejemplo 15	(A-5)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5,2	15,1	2,5	87	60	85	11,1	9,3
Ejemplo 16	(A-6)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5,3	14,8	2,5	87	68	84	11,4	10,0
Ejemplo 17	(A-7)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4,3	10,5	2,5	87	86	90	7,6	7,3
Ejemplo 18	(A-8)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4,5	15,4	2,5	87	71	90	9,9	8,3
Ejemplo 19	(A-1)	16	(B-2)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5,0	11,0	2,5	87	83	87	8,6	8,5
Ejemplo 20	(A-1)	16	(B-3)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4,8	11,7	2,5	87	82	90	8,1	7,8
Ejemplo 21	(A-1)	16	(B-1)	24	(C-1)	60			20	40:60	15,0	14,0	2,4	82	92	93	6,7	6,3
Ejemplo 22	(A-1)	16	(B-1)	24	(C-1)	45	(C-3)	15	20	40:60	5,4	12,8	2,5	86	79	90	9,0	7,8
Ejemplo 23	(A-1)	13,2	(B-1)	19,8	(C-1)	37	(C-2)	30	16,5	40:60	7,0	10,2	2,5	86	93	95	6,0	5,9
Ejemplo 24	(A-1)	22,4	(B-1)	33,6	(C-1)	14	(C-2)	30	28	40:60	2,8	18,7	2,0	81	59	84	16,5	14,0
Ejemplo 25	(A-1)	28	(B-1)	12	(C-1)	30	(C-2)	30	20	70:30	5,8	9,2	2,5	87	82	90	8,3	8,0
Ejemplo 26	(A-1)	8	(B-1)	32	(C-1)	30	(C-2)	30	20	20:80	4,3	8,5	2,5	87	67	88	7,9	6,7

Ejemplo 27	(A-9)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	6,0	13,0	2,5	87	48	73	20,9	18,0
Ejemplo 28	(A-10)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4,0	7,8	2,5	87	84	90	7,8	7,3
Ejemplo comparativo 3	(X-1)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	3,0	13,6	2,5	87	31	55	21,1	16,3
Ejemplo comparativo 4	(X-2)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5,4	9,0	2,5	87	39	64	14,7	11,8
Ejemplo comparativo 5	—	—	(B-1)	40	(C-1)	30	(C-2)	30	20	0:100	4,0	4,7	2,4	87	55	84	9,1	6,8

Tabla 5*

[Discusiones]

A partir de la Tabla 5, se ha demostrado lo siguiente.

- 5 El EJEMPLO COMPARATIVO 3 dio lugar a una apariencia inferior con brillo insuficiente y bajas propiedades de producción de color debido al uso del copolímero de injerto de caucho acrílico (X-1) libre de unidades obtenidas de metacrilato de alilo que era un monómero polifuncional esencial que tenía dos enlaces insaturados en la presente invención. El equilibrio entre la resistencia al impacto, brillo y propiedades de producción de color fue malo en el EJEMPLO COMPARATIVO 4 que involucraba el copolímero de injerto de caucho acrílico (X-2) libre de unidades
- 10 obtenidas de isocianurato de trialilo que era un monómero polifuncional que tenía tres enlaces insaturados. Además, el EJEMPLO COMPARATIVO 5 que no involucraba ningún copolímero de injerto de caucho acrílicos (A) de acuerdo a la invención dio lugar a una falta de equilibrio entre resistencia al impacto y el módulo de flexión. En todos los EJEMPLO COMPARATIVOS, los artículos exhibieron variaciones significativas en el brillo y propiedades de producción de color dependiendo de si se habían producido mediante moldeo de baja velocidad o moldeo de alta velocidad. Por lo tanto, estas composiciones mostraron tener una gran dependencia de la velocidad de inyección.
- 15 En oposición, las composiciones de resina termoplástica inventivas de los EJEMPLOS 11 a 28 que contenían el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) de acuerdo a la invención lograron buenas propiedades en términos de resistencia mecánica tal como resistencia al impacto y el módulo de flexión así como en términos de apariencia tal como brillo y propiedades de producción de color.
- 20 [EJEMPLOS 29 a 44 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 6 a 8: Producción de las composiciones de resina termoplástica]
- Los pélets de las composiciones de resina termoplástica se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que las resinas termoplásticas (C-1) y (C-2) en el Ejemplo 11 se cambiaron a la resina termoplástica (C-4) que era una resina (met)acrílica, y que los copolímeros de injerto de caucho acrílico (A), los copolímeros de injerto de caucho acrílico (B), los copolímeros de injerto (X) y las resinas termoplásticas (C) se añadieron en las cantidades
- 25 que se describen en la Tabla 6. Se midieron las propiedades, siendo los resultados descritos en la Tabla 6.

Tabla 6

	Copolímero de injerto (A) o (X)		Copolímero de injerto (B)		Resinas termoplásticas (C)		Cantidad total de polímeros gomosos (partes)	Polímeros gomosos (A) (o(X));(B) (% en masa)	Tasa de volumen de masa fundida [cm ³ /10min.]	Resistencia al impacto Charpy de flexión [kJ/m ²]	Módulo de flexión [GPa]	Temperatura de deflexión bajo carga [°C]	Brillo [%]	Propiedades de producción de color L*
	Tipo	Partes	Tipo	Partes	Tipo	Partes								
Ejemplo 29	(A-1)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6,1	11,5	2,0	75	89	6,5
Ejemplo 30	(A-2)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5,7	10,3	2,0	75	92	6,0
Ejemplo 31	(A-3)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6,4	11,7	2,0	75	86	7,7
Ejemplo 32	(A-4)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5,6	10,0	2,0	75	93	5,9
Ejemplo 33	(A-5)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6,6	12,3	2,0	75	84	8,0
Ejemplo 34	(A-6)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6,8	12,5	2,0	75	84	8,2
Ejemplo 35	(A-7)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5,5	10,4	2,0	75	89	6,6
Ejemplo 36	(A-8)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5,7	12,0	2,0	75	89	7,2
Ejemplo 37	(A-1)	17	(B-2)	25	(C-4)	58	21	40:60	6,3	11,5	2,0	75	87	7,0
Ejemplo 38	(A-1)	17	(B-3)	25	(C-4)	58	21	40:60	6,2	11,8	2,0	75	88	6,8
Ejemplo 39	(A-1)	15	(B-1)	23	(C-4)	62	19	40:60	7,4	9,8	2,3	77	94	5,7
Ejemplo 40	(A-1)	19	(B-1)	29	(C-4)	52	24	40:60	3,7	16,8	1,8	73	85	8,4
Ejemplo 41	(A-1)	29,4	(B-1)	12,6	(C-4)	58	21	70:30	7,1	9,0	2,0	75	91	7,0
Ejemplo 42	(A-1)	8,4	(B-1)	33,6	(C-4)	58	21	20:80	5,5	8,5	2,0	75	84	6,2
Ejemplo 43	(A-9)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	7,5	11,6	2,0	75	78	10,8
Ejemplo 44	(A-0)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5,1	8,2	2,0	75	95	5,6

Ejemplo comparativo 6	(X-1)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	3,6	11,0	2,0	75	57	14,0
Ejemplo comparativo 7	(X-2)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6,7	8,1	2,0	75	71	10,3
Ejemplo comparativo 8	—	—	(B-1)	42	(C-4)	58	21	0:100	3,6	4,7	2,1	76	91	4,6

[Discusiones]

A partir de la Tabla 6, se ha demostrado lo siguiente.

El EJEMPLO COMPARATIVO 6 dio lugar a una apariencia inferior con brillo insuficiente y bajas propiedades de producción de color debido al uso del copolímero de injerto de caucho acrílico (X-1) libre de unidades obtenidas de metacrilato de alilo que era un monómero polifuncional esencial que tenía dos enlaces insaturados en la presente invención. El equilibrio entre la resistencia al impacto, brillo y propiedades de producción de color fue malo en el EJEMPLO COMPARATIVO 7 que involucraba el copolímero de injerto de caucho acrílico (X-2) libre de unidades obtenidas de isocianurato de trialilo que era un monómero polifuncional que tenía tres enlaces insaturados. Además, el EJEMPLO COMPARATIVO 8 que no involucraba ningún copolímero de injerto de caucho acrílicos (A) de acuerdo a la invención dio lugar a una falta de equilibrio entre resistencia al impacto y el módulo de flexión.

En oposición, las composiciones de resina termoplástica inventivas de los EJEMPLOS 29 a 44 que contenían el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) de acuerdo a la invención lograron buenas propiedades en términos de resistencia mecánica tal como resistencia al impacto y el módulo de flexión así como en términos de apariencia tal como brillo y propiedades de producción de color, aún cuando la resina (met)acrílica (C-4) se utilizó como la resina termoplástica (C).

[Ejemplo 45: Producción de la composición de resina termoplástica]

Se mezclaron con un mezclador Henschel 6 partes de copolímero de injerto (A-1), 9 partes de copolímero de injerto (B-1), 45 partes de la resina termoplástica (C-1), 40 partes de la resina termoplástica (C-5), 0,5 partes de una cera de parafina, 0,5 partes de ADEKASTAB LA-63PK (fabricada por ADEKA CORPORATION), y 1 parte de negro de carbón No. 960 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) como colorante. La mezcla se extruyó con una extrusora de desgasificación de doble tornillo (TEX30α fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a una temperatura del tambor de 250 °C para formar pélets. Los pélets se ensayaron para determinar la tasa de volumen de masa fundida. Los resultados se describen en la Tabla 7.

Los pélets de resina se moldearon con una máquina de moldeo por inyección de 4 onzas (fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a 250 a 270 °C para dar las piezas deseadas. Se ensayaron las piezas de ensayo para determinar la resistencia al impacto Charpy, el módulo de flexión, la temperatura de deflexión bajo carga, el brillo y las propiedades de producción de color. Los resultados se describen en la Tabla 7.

[EJEMPLOS 46 a 63 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 9 a 12: Producción de composiciones de resina termoplástica]

Los pélets de las composiciones de resina termoplástica se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 45, excepto que los copolímeros de injerto de caucho acrílico (A), los copolímeros de injerto de caucho acrílico (B), los copolímeros de injerto (X) y las resinas termoplásticas (C-1) y (C-5) se añadieron en las cantidades que se describen en la Tabla 7. Se midieron las propiedades, siendo los resultados descritos en la Tabla 7.

Tabla 7

	Copolímero de injerto (A) o (X)		Copolímero de injerto (B)		Resinas termoplásticas (C)				Cantidad total de polímeros gomosos (partes)	Polímeros gomosos (A) (α(X)):(B) (% en masa)	Tasa de volumen de masa fundida [cm ³ /10min.]	Resistencia al impacto Charpy [kJ/m ²]	Módulo de flexión [GPa]	Temperatura de deflexión bajo carga [°C]	Brillo [%]	Propiedades de producción de color L*
	Tipo	Partes	Tipo	Partes	Tipo	Partes	Tipo	Partes								
Ejemplo 45	(A-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	10,0	42,2	2,7	95	91	9,1
Ejemplo 46	(A-2)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	9,6	38,8	2,6	95	95	7,0
Ejemplo 47	(A-3)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	10,5	42,5	2,7	95	84	10,0
Ejemplo 48	(A-4)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	9,6	38,1	2,7	95	97	6,3
Ejemplo 49	(A-5)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	11,2	43,9	2,7	95	83	10,8
Ejemplo 50	(A-6)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	11,0	44,2	2,7	95	82	11,3
Ejemplo 51	(A-7)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	9,7	38,6	2,7	95	89	9,2
Ejemplo 52	(A-8)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	9,5	43,3	2,7	95	85	9,8
Ejemplo 53	(A-1)	6	(B-2)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	10,8	42,5	2,7	95	88	9,5
Ejemplo 54	(A-1)	6	(B-3)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	10,2	43,1	2,7	95	89	9,2
Ejemplo 55	(A-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	65	(C-5)	20	7,5	40:60	17,0	17,4	2,9	89	86	9,8
Ejemplo 56	(A-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	25	(C-5)	60	7,5	40:60	5,0	67,7	2,5	103	96	8,5
Ejemplo 57	(A-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	5	(C-5)	80	7,5	40:60	3,0	59,2	2,2	115	95	8,4
Ejemplo 58	(A-1)	10	(B-1)	15	(C-1)	35	(C-5)	40	12,5	40:60	6,9	71,6	2,4	91	85	10,0
Ejemplo 59	(A-1)	13,2	(B-1)	19,8	(C-1)	27	(C-5)	40	16,5	40:60	6,2	84,8	2,3	90	82	11,1
Ejemplo 60	(A-1)	10,5	(B-1)	4,5	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	70:30	11,0	43,4	2,7	95	90	9,0

Ejemplo 61	(A-1)	3	(B-1)	12	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	20:80	8,0	39,7	2,7	95	94	8,7
Ejemplo 62	(A-9)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	12,0	42,3	2,7	95	80	12,1
Ejemplo 63	(A--10)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	9,2	27,1	2,7	95	91	9,3
Ejemplo comparativo 9	(X-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	7,0	44,0	2,7	95	38	17,8
Ejemplo comparativo 10	(X-2)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	40:60	10,2	34,9	2,7	95	73	12,6
Ejemplo comparativo 11	—	—	(B-1)	15	(C-1)	45	(C-5)	40	7,5	0:100	11,0	9,8	2,8	94	97	6,3
Ejemplo comparativo 12	(A-1)	2,4	(B-1)	3,6	(C-1)	54	(C-5)	40	3,0	40:60	16,0	5,1	2,9	97	98	4,5

[Discusiones]

A partir de la Tabla 7, se ha demostrado lo siguiente.

5 El EJEMPLO COMPARATIVO 9 dio lugar a una apariencia inferior con brillo insuficiente y bajas propiedades de producción de color debido al uso del copolímero de injerto de caucho acrílico (X-1) libre de unidades obtenidas de metacrilato de alilo que era un monómero polifuncional esencial que tenía dos enlaces insaturados en la presente invención. El equilibrio entre la resistencia al impacto, brillo y propiedades de producción de color fue malo en el EJEMPLO COMPARATIVO 10 que involucraba el copolímero de injerto de caucho acrílico (X-2) libre de unidades obtenidas de isocianurato de trialilo que era un monómero polifuncional que tenía tres enlaces insaturados. Además, 10 el EJEMPLO COMPARATIVO 11 que no involucraba ningún copolímero de injerto de caucho acrílico (A) de acuerdo a la invención dio lugar a una falta de equilibrio entre la resistencia al impacto y el módulo de flexión. En el EJEMPLO COMPARATIVO 12, una marcada reducción en la resistencia al impacto fue provocada debido a la pequeña cantidad del total de polímeros gomosos en la composición de resina termoplástica.

15 En oposición, las composiciones de resina termoplástica inventivas de los EJEMPLOS 45 a 63 que contenían el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) de acuerdo a la invención lograron buenas propiedades en términos de resistencia mecánica tal como resistencia al impacto y el módulo de flexión así como en términos de apariencia tal como brillo y propiedades de producción de color, aún cuando la resina de estireno (C-1) y la resina de policarbonato (C-5) fueron utilizadas como resinas termoplásticas (C).

Aplicabilidad industrial

20 Los copolímeros de injerto de caucho acrílico (A) y las composiciones de resina termoplástica de acuerdo a la presente invención tienen un excelente equilibrio entre la resistencia al impacto, rigidez y apariencia, y además exhiben excelente resistencia a la intemperie. Por lo tanto, estos materiales se usan adecuadamente en los materiales de automóviles, materiales de construcción y materiales de electrodomésticos que han entrado en uso recientemente.

25 Aunque la presente invención se ha descrito en detalle con respecto a algunas realizaciones específicas, el experto en la materia apreciará que son posibles diversas modificaciones dentro del espíritu y el alcance de la Invención.

Esta solicitud se basa en una solicitud de patente japonesa presentada el 29 de marzo 2011 (solicitud de patente japonesa No. 2011-072129) cuyo contenido competo se incorpora aquí por referencia.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de injerto de caucho acrílico obtenido por polimerización en injerto de un monómero de vinilo en presencia de un polímero gomoso que incluye unidades monoméricas de éster de acrilato y unidades monoméricas polifuncionales, en la que la cantidad total de las unidades monoméricas polifuncionales en el polímero gomoso es 0,3 a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las unidades monoméricas de éster de acrilato, y las unidades monoméricas polifuncionales incluyen 30 a 95 % en masa de las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados y 5 a 70 % en masa de unidades monoméricas polifuncionales que tienen tres enlaces insaturados con respecto a 100 % en masa del total de las unidades monoméricas polifuncionales,
- 5 en el que las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato de alilo y acrilato de 2-propenilo.
2. El copolímero de injerto de caucho acrílico de acuerdo a la reivindicación 1, en el que el polímero gomoso es un polímero obtenido mediante la mezcla de un látex de copolímero obtenido por polimerización de una mezcla de monómeros que incluye un monómero de éster de acrilato y monómeros polifuncionales junto con un látex de copolímero que contiene grupos ácidos para agrandar el polímero, y después de ello además la adición de un monómero que contiene un monómero de éster de acrilato y la polimerización del monómero para generar el polímero ampliado.
- 15 3. El copolímero de injerto de caucho acrílico de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero gomoso tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de 300 a 600 nm.
- 20 4. El copolímero de injerto de caucho acrílico de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las unidades monoméricas polifuncionales que tienen dos enlaces insaturados son metacrilato de alilo.
5. Una composición de resina termoplástica que comprende el copolímero de injerto de caucho acrílico que se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 (de aquí en adelante, referido como "copolímero de injerto de caucho acrílico (A)").
- 25 6. La composición de resina termoplástica de acuerdo a la reivindicación 5, en la que la composición de resina termoplástica comprende el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) y un copolímero de injerto de caucho acrílico que tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de 70 a 200 nm y obtenido por polimerización en injerto de un monómero de vinilo en presencia de a polímero gomoso que incluye unidades monoméricas de éster de acrilato (de aquí en adelante, referido como "copolímero de injerto de caucho acrílico (B)")
- 30 7. La composición de resina termoplástica de acuerdo a la reivindicación 6, en la que la composición de resina termoplástica incluye los polímeros gomosos en una cantidad total de 5 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de los componentes de resina en la composición de resina termoplástica y en la que la cantidad del polímero gomoso en el copolímero de injerto de caucho acrílico (A) es 20 a 70 % en masa y la cantidad del polímero gomoso en el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es 30 a 80 % en masa con respecto al total de los polímeros gomosos in la composición de resina termoplástica tomado como 100 % en masa.
- 35 8. La composición de resina termoplástica de acuerdo a la reivindicación 6 o 7, que comprende 0 a 90 partes en masa de una resina termoplástica adicional (C) distinto del copolímero de injerto de caucho acrílico (A) y el copolímero de injerto de caucho acrílico (B).
- 40 9. La composición de resina termoplástica de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que el copolímero de injerto de caucho acrílico (B) es un polímero obtenido de tal manera que 100 % en masa de un monómero de éster de acrilato es polimerizado en una tasa de polimerización de no menos que 3 % en masa/min.
10. Un artículo conformado de resina termoplástica obtenido mediante la conformación de la composición de resina termoplástica que se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9.