(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 754 623**

(51) Int. CI.:

C08F 212/08 (2006.01)
C08F 222/06 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2016 PCT/JP2016/064785**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16186142**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2016 E 16796535 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3299398**

(54) Título: **Copolímero para su uso como compatibilizador de combinación de polímeros, y composición de resina**

(30) Prioridad:

19.05.2015 JP 2015102065

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SHINDO, YUICHI;
NISHINO, KOHHEI;
ENDO, MASAMICHI y
KUROKAWA, YOSHINARI

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

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 para su uso como compatibilizador de combinación de polímeros, y composición de resina

Campo técnico

La presente invención se refiere a un copolímero para un compatibilizador de combinación de polímeros de una resina de poliamida y al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA y resina de AES.

Antecedentes de la técnica

Puesto que las resinas de poliamida son excelentes en resistencia química, resistencia a la abrasión, características eléctricas, etc., se usan ampliamente como plásticos de ingeniería para piezas de automóviles y dispositivos eléctricos y electrónicos. Por otro lado, la resistencia al impacto puede ser insuficiente en aplicaciones tales como materiales de interior de automóvil y carcasas de dispositivos eléctricos y electrónicos. Como tecnología para mejorar la resistencia al impacto, existe lo siguiente: se usa un plástico reforzado con caucho, tal como resina de ABS, como material de combinación de polímeros con la resina de poliamida, y generalmente se añade un compatibilizador. En los últimos años, debido a la complicada forma de los elementos, se requiere alta fluidez

El documento de patente 6 da a conocer un copolímero que tiene el 51% en masa de N-fenilmaleimida, el 47% en masa de estireno, y el 2% en masa de anhídrido maleico, y que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 120.000 y una temperatura de transición vítrea de 196ºC. El copolímero se usa en una composición con una resina de poliamida y una resina de ABS para formar piezas interiores o exteriores de automóviles.

El documento de patente 7 da a conocer un copolímero que tiene el 48,2% en masa de N-fenilmaleimida, el 51% en masa de un estireno, y el 0,8% en masa de anhídrido maleico, y que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 105.000 ó 93.000 y una temperatura de transición vítrea de 188ºC. El copolímero se usa para combinarse con diversas resinas como agente que transmite calor.

Lista de referencias

Bibliografía de patentes

[Documento de patente 1] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º H1-318060

[Documento de patente 2] Publicación de patente examinada japonesa n.º S60-47304

[Documento de patente 3] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º H 7-242794

[Documento de patente 4] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º H 3-277648

[Documento de patente 5] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa n.º 2007-217621

[Documento de patente 6] Documento US 2012/0071601 A1

[Documento de patente 7] Documento US 2011/0319567 A1

Sumario de la invención

Problema técnico

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un copolímero para un compatibilizador de combinación de polímeros de una resina de poliamida y al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA y resina de AES. La composición de resina obtenida es excelente no sólo en fluidez sino también en equilibrio de propiedades físicas tales como resistencia al impacto, resistencia al calor y tenacidad.

Solución al problema

Es decir, la presente invención es tal como sigue.

(1) Un copolímero (A) para un compatibilizador de combinación de polímeros que tiene del 30 al 60% en masa de una unidad monomérica a base de maleimida, del 35 al 69% en masa de una unidad monomérica a base de estireno, y del 1 al 5% en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 60.000 a 110.000, y que tiene una temperatura de transición vítrea que es de 170 a 190ºC.

(2) Una composición de resina que comprende del 0,5 al 11% en masa del copolímero (A) para un compatibilizador de combinación de polímeros de (1), del 25 al 60% en masa de una resina de poliamida (B), y del 29 al 74,5% en masa de una resina (C), en la que la resina (C) es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de

SAN, resina de ASA y resina de AES, y el total de (A), (B), (C) es del 100% en masa.

(3) La composición de resina según la reivindicación (2), en la que el contenido de un polímero gomoso contenido en la resina (C) es del 10 al 45% en masa en la composición de resina.

(4) Un artículo moldeado obtenido moldeando la composición de resina de (2) ó (3).

(5) Un material de interior de automóvil que usa el artículo moldeado según la reivindicación (4).

Efectos ventajosos de la invención

Mediante el uso del copolímero para un compatibilizador de combinación de polímeros de la presente invención, es posible obtener una composición de resina que es excelente en resistencia al calor y excelente en equilibrio de propiedades físicas tales como resistencia mecánica, aspecto, capacidad de moldeo y similares. La composición de resina obtenida es útil para automóviles, electrodomésticos, equipos de OA, y similares. En particular, puesto que es excelente en fluidez, es adecuado para piezas que tienen formas complicadas tales como materiales de interior de automóvil.

Descripción de realizaciones

<Explicación de términos >

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

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones de la presente invención.

El copolímero (A) para un compatibilizador de combinación de polímeros de la presente invención tiene una unidad monomérica a base de maleimida, una unidad monomérica a base de estireno, y una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado. En la presente invención, el copolímero (A) puede contener además una unidad monomérica a base de acrilonitrilo.

Ejemplos de la unidad monomérica a base de maleimida incluyen N-alquilmaleimida tal como, N-metilmaleimida, N-butilmaleimida, N-ciclohexilmaleimida y similares, y N-fenilmaleimida, N-clorofenilmaleimida, N-metilfenilmaleimida, N-metoxifenilmaleimida, N-tribromofenilmaleimida y similares. Entre ellos, se prefiere N-fenilmaleimida. La unidad monomérica a base de maleimida puede usarse sola, o pueden usarse dos o más tipos en combinación. Para la unidad monomérica a base de maleimida, por ejemplo, puede usarse un material de partida que consiste en un monómero a base de maleimida. Alternativamente, puede obtenerse mediante la imidización de un material de partida que consiste en una unidad monomérica de ácido carboxílico insaturado con amoniaco o una amina primaria.

La unidad monomérica a base de estireno es estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, p-terc-butilestireno, α-metilestireno, α-metil-p-metilestireno y similares. Entre ellos, se prefiere estireno. La unidad monomérica a base de estireno puede usarse sola, o pueden usarse dos o más tipos en combinación.

La unidad monomérica a base de anhídrido dicarboxílico insaturado es anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido aconítico y similares. Entre ellos, se prefiere anhídrido maleico. La unidad monomérica a base de anhídrido dicarboxílico insaturado puede usarse sola, o pueden usarse dos o más tipos en combinación.

La unidad monomérica a base de acrilonitrilo es acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, fumaronitrilo y similares. Entre ellos, se prefiere acrilonitrilo. La unidad monomérica a base de acrilonitrilo puede usarse sola, o pueden usarse dos o más tipos en combinación.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del copolímero (A) es de 60.000 a 110.000, preferiblemente de 80.000 a 110.000, más preferiblemente de 90.000 a 110,000. Si el peso molecular promedio en peso (Mw) es demasiado pequeño, puede disminuir la resistencia al impacto de la composición de resina obtenida usando el copolímero (A). Si es demasiado grande, puede disminuir la fluidez de la composición de resina obtenida usando el copolímero (A), y puede deteriorarse la capacidad de moldeo. Desde el punto de vista de la fluidez, el Mw del copolímero es preferiblemente de 79000 o menos. Para controlar el peso molecular promedio en peso (Mw) del copolímero (A), hay métodos tales como ajustar la concentración de disolvente y la cantidad de adición del agente de transferencia de cadena, además de ajustar la temperatura de polimerización, el tiempo de polimerización y la cantidad de adición del iniciador de polimerización. El peso molecular promedio en peso del copolímero (A) es un valor equivalente de poliestireno medido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) en las condiciones siguientes.

Nombre del dispositivo: SISTEMA-21 Shodex (disponible de Showa Denko K.K.)

Columna: tres geles PL, serie MIXED-B

Temperatura: 40ºC

Detección: Índice de refracción diferencial

Disolvente: Tetrahidrofurano

Concentración: 2% en masa

Curva de calibración: se preparó usando poliestireno (PS) convencional (disponible de PL).

La unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado del copolímero (A) es del 1 al 5% en masa, preferiblemente del 1 al 3% en masa. Si la cantidad de la unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado es demasiado pequeña, puede disminuir la resistencia al impacto de la composición de resina obtenida usando el copolímero (A). Si la cantidad es demasiado grande, puede disminuir la fluidez de la composición de resina obtenida usando el copolímero (A), y puede deteriorarse la capacidad de moldeo. La cantidad de la unidad monomérica a base de anhídrido dicarboxílico insaturado es un valor medido mediante el método de valoración.

La unidad constituyente del copolímero (A) es del 30 al 60% en masa de una unidad monomérica a base de maleimida, del 35 al 69% en masa de una unidad monomérica a base de estireno, del 1 al 5% en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado, preferiblemente del 35 al 55% en masa de una unidad monomérica a base de maleimida, del 42 al 64% en masa de una unidad monomérica a base de estireno, del 1 al 3% en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado, más preferiblemente del 40 al 50% en masa de una unidad monomérica a base de maleimida, del 47 al 59% en masa de una unidad monomérica a base de estireno, del 1 al 3% en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado. Cuando la unidad monomérica a base de maleimida, la unidad monomérica a base de estireno y la unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado están dentro de los intervalos mencionados anteriormente, el copolímero (A) tiene resistencia al calor, fluidez y estabilidad térmica excelentes. Además, se mejora la compatibilidad con la resina (C) que es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA y resina de AES descrita anteriormente, y la resistencia al impacto de la composición de resina es excelente. Las cantidades de la unidad monomérica a base de maleimida y la unidad monomérica a base de estireno son valores medidos mediante ^{13}C-RMN.

Desde el punto de vista de dispersar eficazmente el copolímero (A) en la composición de resina obtenida usando el copolímero (A), la temperatura de transición vítrea del copolímero (A) es de 170 a 190ºC, más preferiblemente de 175 a 190ºC, todavía más preferiblemente de 180 a 190ºC. La temperatura de transición vítrea del copolímero (A) es un valor medido mediante DSC en las condiciones de medición descritas a continuación.

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

Velocidad de programación: 10ºC/min

El término “temperatura de transición vítrea”, tal como se usa en la presente invención, se refiere a la temperatura en la intersección de una línea recta que se extiende desde la línea de base en el lado de baja temperatura hasta el lado de alta temperatura y una línea tangente trazada en un punto donde el gradiente de la curva de la parte de cambio gradual de la transición vítrea se hace máximo, es decir, la temperatura de inicio de la transición vítrea extrapolada.

Como método para producir el copolímero (A), puede adoptarse un método conocido. Por ejemplo, hay un método de copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende un monómero a base de estireno, un monómero a base de maleimida, un monómero a base de anhídrido dicarboxílico insaturado y otros monómeros copolimerizables. Existe un método en el que después de copolimerizar una mezcla de monómeros que comprende el monómero a base de estireno, el monómero a base de anhídrido dicarboxílico insaturado y otros monómeros copolimerizables, una parte de la unidad monomérica a base de anhídrido dicarboxílico insaturado se somete a imidización al reaccionar con amoníaco o una amina primaria, y se convierte en una unidad monomérica a base de maleimida (a continuación en el presente documento denominado “método de postimidización”)

El modo de polimerización del copolímero (A) es, por ejemplo, polimerización en disolución, polimerización en masa y similares. La polimerización en disolución es preferible desde el punto de vista de que la composición de copolímero se vuelve más uniforme llevando a cabo la polimerización mientras se lleva a cabo la adición por separado y similares. El disolvente para la polimerización en disolución preferiblemente es no polimerizable desde el punto de vista de que los subproductos son difíciles de formar y los efectos adversos son pequeños. Los ejemplos de los mismos incluyen cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona y acetofenona; éteres tales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y clorobenceno; N, N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidona y similares. La metil etil cetona y la metil isobutil cetona son preferibles desde el punto de vista de la facilidad de eliminación del disolvente en el momento de la recuperación por desvolatilización del copolímero de maleimida. Como procedimiento de polimerización, puede aplicarse cualquiera de la polimerización continua, polimerización discontinua, polimerización semi-discontinua. El método de polimerización no está limitado particularmente, pero es preferible la polimerización por radicales en vista de la fabricación mediante un procedimiento sencillo con alta productividad.

En la polimerización en disolución o polimerización masa, puede usarse un iniciador de polimerización y un agente de transferencia de cadena, y la temperatura de polimerización está preferiblemente en el intervalo de 80 a 150ºC. Los ejemplos del iniciador de polimerización incluyen compuestos a base de azol tal como azobisisobutironitrilo, azobisciclohexanocarbonitrilo y azobismetilbutironitrilo; peróxidos tales como peróxido de benzoilo, peroxibenzoato de t-butilo, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, peroxi-isopropil-monocarbonato de t-butilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, butirato de 3,3-di-(t-butilperoxi)butirato de etilo similares. Puede usarse un tipo o una combinación de dos o más de estos iniciadores de polimerización. Desde el punto de vista de controlar la velocidad de reacción de la polimerización y la velocidad de polimerización, es preferible usar un compuesto azoico o peróxido orgánico que tenga una temperatura de semivida de 10 horas de 70 a 120ºC. La cantidad del iniciador de polimerización que ha de usarse no está limitada particularmente, pero preferiblemente es del 0,1 al 1,5% en masa, más preferiblemente del 0,1 al 1% en masa con respecto al 100% en masa de las unidades monoméricas totales. Es preferible que la cantidad del iniciador de polimerización usada sea del 0,1% en masa o más, puesto que puede obtenerse una velocidad de polimerización suficiente. Cuando la cantidad del iniciador de polimerización usada es del 1,5% en masa o menos, puede suprimirse la velocidad de polimerización, de modo que se facilita el control de la reacción y puede obtenerse fácilmente el peso molecular objetivo. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, dímero de α-metilestireno, tioglicolato de etilo, limoneno, terpinoleno y similares. La cantidad del agente de transferencia de cadena usada no está limitada particularmente siempre que esté dentro del intervalo en el que puede obtenerse el peso molecular objetivo, pero es preferiblemente del 0,1 al 0,8% en masa, más preferiblemente del 0,15 al 0,5% en masa con respecto al 100% en masa de las unidades monoméricas totales. Cuando la cantidad del agente de transferencia de cadena usada es del 0,1 al 0,8% en masa, puede obtenerse fácilmente el peso molecular objetivo.

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

Puede adoptarse un método conocido como método (método de desvolatilización) para retirar componentes volátiles tales como disolventes usados para la polimerización en disolución y monómeros sin reaccionar de la disolución tras completar la polimerización en disolución del copolímero (A) o de la disolución tras completar la postimidización. Por ejemplo, puede usarse un tanque de desvolatilización a vacío equipado con un calentador o una prensa extrusora de desvolatilización equipada con un respiradero. El copolímero desvolatilizado para el compatibilizador en estado fundido puede transferirse al procedimiento de granulación, extruirse de la hilera porosa en forma de hebra y procesarse para dar una forma de gránulo mediante un método de corte en frío, un método de corte en caliente en aire o un método corte en caliente bajo el agua.

La cantidad del monómero a base de maleimida que queda en el copolímero (A) es preferiblemente 300 ppm o menos, más preferiblemente 250 ppm o menos. Cuando la cantidad del monómero a base de maleimida restante está dentro del intervalo anterior, la tonalidad del copolímero (A) es excelente. La cantidad del monómero a base de maleimida restante puede ajustarse por la condición de polimerización o la condición de desvolatilización, y es un valor determinado por el método de reprecipitación

El copolímero (A) puede usarse como compatibilizador para una combinación de polímeros de la resina de poliamida (B) y la resina (C) que es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES. La combinación de polímeros es un estado en el que dos o más tipos de resinas que tienen diferentes composiciones se mezclan por calor, cizallamiento o similar. En general, puesto que la combinación de polímeros de la resina de poliamida y resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES y similares es un sistema incompatible, las propiedades físicas, tales como la resistencia al impacto, apenas mejoran ni siquiera con mezclado simple. Mediante el uso del copolímero (A), la compatibilidad de la resina de poliamida con la resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES y similares puede mejorarse adecuadamente, y se mejoran las propiedades físicas, tales como la resistencia al impacto.

Los ejemplos de la resina de poliamida (B) incluyen nailon-6, nailon-6,6, nailon-4,6, nailon-6,7, nailon-6,10, nailon-11, nailon-12 y similares. Entre estos, es preferible nailon-6. La resina de poliamida (B) puede usarse sola o pueden usarse dos o más tipos en combinación.

El peso molecular de la resina de poliamida (B) no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de la fluidez, la viscosidad en estado fundido a 270ºC con la condición de que la velocidad de corte es de 100 s-1 es preferiblemente de 50 a 200 Pa·s, más preferiblemente de 75 a 175Pa·s, aún más preferiblemente de 100 a 125 Pa·s.

La resina (C) se selecciona de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES, y puede usarse sola, o pueden usarse dos o más tipos en combinación.

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

Como método de producción de un copolímero de injerto tal como resina de ABS, puede adoptarse un método conocido. Por ejemplo, puede mencionarse un método de producción mediante polimerización en emulsión o polimerización en masa continua. El método mediante polimerización en emulsión es preferible porque el contenido del polímero gomoso en la composición de resina final puede ajustarse fácilmente.

Como método de producción de un copolímero de injerto mediante polimerización en emulsión, existe un método en el que un monómero a base de estireno y un monómero a base de acrilonitrilo se copolimerizan de injerto en emulsión en un látex del polímero gomoso (a continuación en el presente documento denominado “método de polimerización de injerto en emulsión”). Puede obtenerse un látex del copolímero de injerto mediante el método de polimerización de injerto en emulsión.

En el método de polimerización de injerto en emulsión, se usan agua, un emulsionante, un iniciador de polimerización y un agente de transferencia de cadena, y la temperatura de polimerización está preferiblemente en el intervalo de 30 a 90ºC. Los ejemplos del emulsionante incluyen tensioactivo aniónico, tensioactivo de cebolla, tensioactivo anfótero y similares. Los ejemplos del iniciador de la polimerización incluyen peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de cumeno, peróxido de diisopropilbenceno, peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-hexilo, peroxibenzoato de t-butilo; persulfatos tales como persulfato de potasio y persulfato de amonio; compuestos azoicos tales como azobisbutironitrilo; agentes reductores tales como iones hierro; agentes reductores secundarios tales como formaldehído-sulfoxilato de sodio; y agentes quelantes tales como ácido etilendiaminatetraacético disódico, etc. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, dímero de α-metilestireno, tioglicolato de etilo, limoneno, terpinoleno y similares.

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

Desde el punto de vista de la resistencia al impacto, el contenido del polímero gomoso en el copolímero de injerto obtenido mediante el método de polimerización de injerto en emulsión es preferiblemente del 40 al 70% en masa de preferiblemente, más preferiblemente del 45 al 65% en masa. El contenido del polímero gomoso puede ajustarse, por ejemplo, mediante la razón de uso del monómero a base de estireno y el monómero a base de acrilonitrilo con respecto al polímero gomoso en el momento de la polimerización de injerto en emulsión.

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

El componente en gel del copolímero de injerto está preferiblemente en forma de partículas. El componente en gel es una partícula polimérica gomosa obtenida mediante copolimerización de injerto de un monómero a base de estireno y un monómero a base de acrilonitrilo, que es insoluble en un disolvente orgánico tal como metil etil cetona o tolueno, y se separa mediante separación centrífuga. En algunos casos, se forma una estructura de oclusión en la que se encapsula un copolímero de estireno-acrilonitrilo en partículas dentro de las partículas de polímero gomoso. Cuando el copolímero de injerto y el copolímero de estireno-acrilonitrilo se combinan en estado fundido, el componente en gel existe como una fase dispersa en forma de partículas en la fase continua del copolímero de estireno-acrilonitrilo. El contenido de gel es un valor calculado tal como sigue. El copolímero de injerto de masa W se disuelve en metil etilén cetona y se centrifuga a 20.000 rpm usando una centrífuga para precipitar la materia insoluble, y el líquido sobrenadante se retira por decantación para obtener la materia insoluble, y a partir la masa S

de materia insoluble seca después del secado al vacío, se calcula el contenido de gel (% en masa) = (S / W) × 100. De manera similar, la composición de resina obtenida mediante la combinación en estado fundido del copolímero de injerto y el copolímero de estireno-acrilonitrilo se disuelve en metil etil cetona y se centrifuga, por lo que puede calcularse el contenido de gel.

Desde el punto de vista de la resistencia al impacto y el aspecto del artículo moldeado, el diámetro de partícula promedio en volumen del componente en gel del copolímero de injerto está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1 μm, más preferiblemente de 0,15 a 0,5 μ. El diámetro de partícula promedio en volumen es un valor calculado tal como sigue. Se cortan secciones ultrafinas de los gránulos de una composición de resina obtenida mediante combinación en estado fundido de un copolímero de injerto y un copolímero de estireno-acrilonitrilo, observado con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), y calculado a partir del análisis de imagen de las partículas dispersas en la fase continua. El tamaño de partícula promedio en volumen puede ajustarse mediante, por ejemplo, el diámetro de partícula del látex del polímero gomoso usado en la polimerización de injerto en emulsión. El diámetro de partícula del látex del polímero gomoso puede ajustarse mediante el método de añadir el emulsionante y la cantidad de agua usada durante la polimerización en emulsión, para obtener un intervalo preferible, el tiempo de polimerización es largo y la productividad es baja, de modo que hay un método en el que los polímeros gomosos que tienen un diámetro de partícula de aproximadamente 0,1 μm se polimerizan en poco tiempo y las partículas de goma se agrandan mediante el método de agregación química o el método de agregación física.

La razón de injerto del copolímero de injerto es preferiblemente del 10 al 100% en masa, más preferiblemente del 20 al 70% en masa desde el punto de vista de la resistencia al impacto. La razón de injerto es un valor calculado a partir de la razón de injerto (% en masa) = [(G - RC) / RC] × 100 basada en el contenido de gel (G) y el contenido del polímero gomoso (RC). La razón de injerto representa la cantidad de los copolímeros de estireno-acrilonitrilo contenidos por masa unitaria del polímero gomoso. Los copolímeros de estireno-acrilonitrilo pueden unirse a partículas del polímero gomoso mediante el injerto o pueden encapsularse en las partículas. Puede ajustarse la razón de injerto, por ejemplo, la razón del monómero y el polímero gomoso, el tipo y la cantidad del iniciador, la cantidad del agente de transferencia de cadena, la cantidad de emulsionante, la temperatura de polimerización, el método de alimentación (grumos/de múltiples fases/continua), la velocidad de adición del monómero y similares durante la polimerización de injerto en emulsión.

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

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

Como otros monómeros copolimerizables de la resina de SAN, pueden usarse monómero a base de éster del (ácido) (met)acrílico tal como metacrilato de metilo; monómero a base de éster acrílico tal como acrilato de butilo y acrilato de etilo; monómero a base de ácido (met)acrílico tal como ácido metacrílico; monómero a base de ácido acrílico tal como ácido acrílico; monómero a base de maleimida N-sustituido tal como N-fenil-maleimida y similares.

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

Como método de producción de la resina de SAN, puede adoptarse un método conocido. Por ejemplo, puede producirse mediante polimerización en masa, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión y similares. Como método de funcionamiento del aparato de reacción, puede aplicarse cualquiera del tipo continuo, tipo discontinuo, tipo semi-discontinua. Desde el punto de vista de la calidad y la productividad, es preferible la polimerización en masa o la polimerización en disolución, y es preferible el tipo el tipo continuo. Los ejemplos de los disolventes para polimerización en masa o polimerización en disolución incluyen alquilbenceno tal como benceno, tolueno, etilbenceno y xilema; cetona tal como acetona y metil etil cetona; hidrocarburo alifático tal como hexano y ciclohexano, y similares.

Para la polimerización en masa o polimerización en disolución de resina de SAN, puede usarse un iniciador de polimerización y un agente de transferencia de cadena, y la temperatura de polimerización está preferiblemente en el intervalo de 120 a 170ºC. Los ejemplos del iniciador de polimerización incluyen peroxicetal tal como 1,1-di (t-

butilperoxi)ciclohexano, 2,2-di(t-butilperoxi)butano, 2,2-di (4,4-di-t-butilperoxiciclohexil)propano, 1,1-di(t-amilperoxi)ciclohexano; hidroperóxido tal como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo; peróxido de alquilo tal como peroxiacetato de t-butilo y peroxi-isononanoato de t-amilo; peróxido de dialquilo tal como peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-hexilo; peroxiéster tal como peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo y monocarbonato de t-butilperoxi-isopropilo; peroxicarbonato tal como peroxiisopropilcarbonato de t-butilo y tetrakis(peroxicarbonato de t-butilo) de poliéter; N,N'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), N,N'-azobis(2-metilbutironitrilo), N,N'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), N,N'-azobis[2-(hidroximetil)propionitrilo] y similares. Estos iniciadores de polimerización pueden usarse solos o en combinación de dos o más. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, dímero de α-metilestireno, tioglicolato de etilo, limoneno, terpinoleno y similares.

Puede adoptarse un método conocido como método de desvolatilización para retirar monómeros sin reaccionar y componentes volátiles, tales como disolventes usados para la polimerización en disolución de la disolución tras completar la polimerización de la resina de SAN. Por ejemplo, puede usarse un tanque de desvolatilización a vacío equipado con un calentador o una prensa extrusora de desvolatilización equipada con un respiradero. La resina de SAN fundida desvolatilizada puede transferirse al procedimiento de granulación, extruirse de la hiera porosa en forma de hebra y procesarse para dar una forma de gránulo mediante un método de corte en frío, un método de corte en caliente en aire o un método de corte en caliente bajo el agua.

El peso molecular promedio en peso de la resina de SAN es preferiblemente de 50.000 a 250.000, más preferiblemente de 70.000 a 200.000 desde el punto de vista de la resistencia al impacto y la capacidad de moldeo de la composición de resina. El peso molecular promedio en peso de la resina de SAN es un valor equivalente de poliestireno medido en un disolvente de THF usando cromatografía de permeación en gel (CPG), y es un valor medido mediante el mismo método que el del copolímero (A). El peso molecular promedio en peso puede ajustarse por el tipo y la cantidad del agente de transferencia de cadena, la concentración de disolvente, la temperatura de polimerización, el tipo y la cantidad del iniciador de polimerización.

La composición de resina usando el copolímero (A) para un compatibilizador de combinación de polímeros de la presente invención, contiene del 0,5 al 11% en masa de copolímero (A), del 25 al 60% en masa de resina de poliamida (B), y del 29 al 74,5% en masa de resina (C). La resina (C) es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES.

El contenido del copolímero (A) en la composición de resina es preferiblemente del 0,5 al 11% en masa, más preferiblemente del 0,5 al 10% en masa, más preferiblemente del 0,5 al 9,5% en masa, más preferiblemente del 2 al 9% en masa, más preferiblemente del 3 al 8% en masa, de manera particularmente preferible del 4 al 7%% en masa. Si el contenido del copolímero (A) es demasiado pequeño, la resistencia al impacto y la resistencia al calor de la composición de resina pueden no mejorarse suficientemente. Si el contenido es demasiado grande, la fluidez de la composición de resina disminuye, y la capacidad de moldeo puede deteriorarse.

El contenido de la resina de poliamida (B) en la composición de resina es preferiblemente del 25 al 60% en masa, más preferiblemente del 28 al 57% en masa, todavía más preferiblemente del 35 al 55% en masa. El contenido de la resina (C) que es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES es preferiblemente del 29 al 74,5% en masa, más preferiblemente del 34 al 70% en masa, todavía más preferiblemente del 37 al 62% en masa. El total de (A), (B) y (C) es del 100% en masa.

Cuando se usa resina de SAN, es preferible usar un copolímero de injerto en combinación. El copolímero de injerto y la resina de SAN son preferiblemente del 15 al 50% en masa y del 14 al 24,5% en masa, respectivamente. Más preferiblemente, los contenidos del copolímero de injerto y la resina de SAN son respectivamente del 20 al 40% en masa y del 14 al 30% en masa, más preferiblemente del 25 al 35% en masa y del 12 al 27% en masa. La resina de poliamida (B) y la resina (C) que es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES, están dentro de los intervalos anteriores, el equilibrio de propiedades físicas de la composición de resina obtenida (combinación de polímeros) es excelente.

El contenido del polímero gomoso contenido en la resina (C) en la composición de resina es preferiblemente del 10 al 45% en masa, más preferiblemente del 15 al 30% en masa. Si el contenido del polímero gomoso es demasiado pequeño, la resistencia al impacto de la composición de resina puede no mejorarse suficientemente. Si el contenido es demasiado grande, la fluidez de la composición de resina disminuye, y la capacidad de moldeo puede deteriorarse. El contenido del polímero gomoso puede ajustarse por el contenido del copolímero de injerto en la composición de resina.

La composición de resina se obtiene mediante amasado en estado fundido del copolímero (A), la resina de poliamida (B) y la resina (C) que es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES. Como resina (C), por ejemplo, puede usarse resina de ABS en polvo obtenida mediante el método de polimerización en emulsión y resina de SAN granulada obtenida mediante el método de polimerización en masa continua, o una resina obtenida mediante la combinación en estado fundido preliminar de la resina de ABS en polvo obtenida mediante el método de polimerización en emulsión y la resina de SAN granulada obtenida mediante el método de polimerización en masa continua en una prensa extrusora o similar, y la formación de resina de ABS

granulada.

Puede adoptarse un método conocido, por ejemplo, amasado en estado fundido mediante una prensa extrusora, como método de amasado en estado fundido el copolímero (A), la resina de poliamida (B) y la resina (C) que es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA, resina de AES. Como prensa extrusora, pueden usarse dispositivos conocidos tales como prensa extrusora de doble husillo, prensa extrusora de un solo husillo, prensa extrusora de múltiples husillos, amasadora continua con rotor biaxial. En general, se usa ampliamente la prensa extrusora de doble husillo corrotatoria de tipo engrane, y puede usarse de manera adecuada. Además, puede usarse una pluralidad de estas prensas extrusoras en combinación. Aunque no hay restricción particular sobre la prensa extrusora y la temperatura de extrusión, desde el punto de vista de dispersar eficazmente el copolímero para el compatibilizador, es preferible amasar en estado fundido a 260ºC o superior usando una prensa extrusora de doble husillo.

Si es necesario, pueden añadirse a la composición de resina, aditivos, por ejemplo, estabilizadores térmicos tales como compuestos a base de fenol impedido, compuestos a base de lactona, compuestos a base de fósforo y compuestos a base de azufre; estabilizadores frente a la luz tales como compuestos a base de amina impedida y compuestos a base de benzotriazol; lubricantes, plastificantes, colorantes, modificadores frente a impacto, modificadores de dureza, agentes antiestáticos, retardadores de la llama, aceites minerales. Estos aditivos pueden usarse solos, o pueden usarse dos o más tipos en combinación. Estos aditivos pueden añadirse durante la fabricación o extrusión del copolímero (A) para el compatibilizador, la resina de poliamida (B) o la resina (C).

Como método de moldeo de la composición de resina, puede adoptarse un método conocido. Los ejemplos de los mismos incluyen moldeo por inyección, moldeo por extrusión de láminas, moldeo a vacío, moldeo por soplado, moldeo por espuma y moldeo por heteroextrusión. En el momento del moldeo, la composición de resina termoplástica habitualmente se procesa después de calentarse hasta de 200 a 300ºC, preferiblemente de 220 a 280ºC. Los artículos moldeados pueden usarse para automóviles, electrodomésticos, equipos de OA, materiales para edificios de viviendas, artículos de uso diario y similares.

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle a continuación con ejemplos. Las presentes realizaciones no se limitan a ellos.

< Ejemplo de fabricación del copolímero (A-1)>

A un autoclave que tiene una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se le añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,4 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Tras reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92ºC. Se añadió una disolución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo en 100 partes en masa de metil etil cetona de manera continua durante 7 horas. Tras la adición, se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, y la temperatura se elevó hasta 120ºC. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener una disolución polimérica de copolímero de estireno-anhídrido maleico. Entonces se añadieron 30 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la disolución polimérica, y se hicieron reaccionar a 140ºC durante 7 horas. Se alimentó la disolución polimérica tras la reacción de imidización a una prensa extrusora de tipo con respiradero, y se retiraron los componentes volátiles, de modo que se obtuvo un copolímero (A-1) en forma de gránulos. La cantidad del monómero a base de maleimida restante en el copolímero (A-1) fue de 250 ppm. Las unidades constituyentes fueron el 52% en masa de unidad de estireno, 46% en masa de unidad de N-fenilmaleimida, 2% en masa de unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida mediante DSC fue de 186ºC. El peso molecular promedio en peso fue de 98.000.

< Ejemplo de fabricación del copolímero (A-2) >

A un autoclave que tiene una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se le añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,7 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Tras reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92ºC. Se añadió una disolución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo en 100 partes en masa de metil etil cetona de manera continua durante 7 horas. Tras la adición, se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, y la temperatura se elevó hasta 120ºC. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener una disolución polimérica de copolímero de estireno-anhídrido maleico. Entonces, se añadieron 31 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la disolución polimérica, y se hicieron reaccionar a 140ºC durante 7 horas. Se alimentó la disolución polimérica tras la reacción de imidización a una prensa extrusora de tipo con respiradero, y se retiraron los componentes volátiles, de modo que se obtuvo un copolímero (A-2) en forma de gránulos. La cantidad del monómero a base de maleimida restante en el copolímero (A-2) fue de 230 ppm. Las unidades constituyentes fueron el 52% en masa de unidad de estireno, el 46% en masa de unidad de N-fenilmaleimida, el 2% en masa de unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida mediante

DSC fue de 186ºC. El peso molecular promedio en peso fue de 75.000.

< Ejemplo de fabricación del copolímero (A-3) >

A un autoclave que tiene una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se le añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,3 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Tras reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92ºC. Se añadió una disolución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo en 100 partes en masa de metil etil cetona de manera continua durante 7 horas. Tras la adición, se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, y la temperatura se elevó hasta 120ºC. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener una disolución polimérica de copolímero de estireno-anhídrido maleico. Entonces, se añadieron 31 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la disolución polimérica, y se hicieron reaccionar a 140ºC durante 7 horas. Se alimentó la disolución polimérica tras la reacción de imidización a una prensa extrusora de tipo con respiradero, y se retiraron los componentes volátiles, de modo que se obtuvo un copolímero(A-3) en forma de gránulos. La cantidad del monómero a base de maleimida restante en el copolímero (A-3) fue de 190 ppm. Las unidades constituyentes fueron el 52% en masa de unidad de estireno, el 46% en masa de unidad de N-fenilmaleimida, el 2% en masa de unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida mediante DSC fue de 186ºC. El peso molecular promedio en peso fue de 107.000.

< Ejemplo de fabricación del copolímero (A-4) >

A un autoclave que tiene una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se le añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Tras reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92ºC. Se añadió una disolución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo en 100 partes en masa de metil etil cetona de manera continua durante 7 horas. Tras la adición, se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, y la temperatura se elevó hasta 120ºC. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener un copolímero de estireno-anhídrido maleico. Entonces, se añadieron 31 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la disolución polimérica, y se hicieron reaccionar a 140ºC durante 7 horas. Se alimentó la disolución polimérica tras la reacción de imidización a una prensa extrusora de tipo con respiradero, y se retiraron los componentes volátiles, de modo que se obtuvo un copolímero (A-4) en forma de gránulos. La cantidad del monómero a base de maleimida restante en el copolímero (A-4) fue de 210 ppm. Las unidades constituyentes fueron el 52% en masa de unidad de estireno, el 46% en masa de unidad de N-fenilmaleimida, el 2% en masa de unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida mediante DSC fue de 186ºC. El peso molecular promedio en peso fue de 119.000.

<Ejemplo de fabricación del copolímero (A-5) >

A un autoclave que tiene una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se le añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 1,2 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Tras reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92ºC. Se añadió una disolución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo en 100 partes en masa de metil etil cetona de manera continua durante 7 horas. Tras la adición, se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, y la temperatura se elevó hasta 120ºC. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener un copolímero de estireno-anhídrido maleico. Entonces, se añadieron 31 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la disolución polimérica, y se hicieron reaccionar a 140ºC durante 7 horas. Se alimentó la disolución polimérica tras la reacción de imidización a una prensa extrusora de tipo con respiradero, y se retiraron los componentes volátiles, de modo que se obtuvo un copolímero (A-5) en forma de gránulos. La cantidad del monómero a base de maleimida restante en el copolímero (A-5) fue de 220 ppm. Las unidades constituyentes fueron el 52% en masa de unidad de estireno, el 46% en masa de unidad de N-fenilmaleimida, el 2% en masa de unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida mediante DSC fue de 186ºC. El peso molecular promedio en peso fue de 45.000.

< Ejemplo de fabricación del copolímero (A-6) >

A un autoclave que tiene una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se le añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Tras reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92ºC. Se añadió una disolución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo en 100 partes en masa de metil etil cetona de manera continua durante 7 horas. Tras la adición, se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, y la temperatura se elevó hasta 120ºC. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener un copolímero de estireno-anhídrido maleico. Entonces, se añadieron 31 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la disolución polimérica, y se hicieron reaccionar a 140ºC durante 7 horas. Se

alimentó la disolución polimérica tras la reacción de imidización a una prensa extrusora de tipo con respiradero, y se retiraron los componentes volátiles, de modo que se obtuvo un copolímero (A-6) en forma de gránulos. La cantidad del monómero a base de maleimida restante en el copolímero (A-6) fue de 220 ppm. Las unidades constituyentes fueron el 52% en masa de unidad de estireno, el 46% en masa de unidad de N-fenilmaleimida, el 2% en masa de unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida mediante DSC fue de 186ºC. El peso molecular promedio en peso fue de 145.000.

< Copolímero (A-7) >

A un autoclave que tiene una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se le añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de N-fenilmaleimida, 0,2 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Tras reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92ºC. Se añadió una disolución en la que se disolvieron 28 partes en masa de N-fenilmaleimida y 0,18 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo en 100 partes en masa de metil etil cetona de manera continua durante 7 horas. Tras la adición, se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, y la temperatura se elevó hasta 120ºC. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener un copolímero de estireno-N-fenilmaleimida. Se alimentó la disolución polimérica a una prensa extrusora de tipo con respiradero, y se retiraron los componentes volátiles, de modo que se obtuvo un copolímero (A-7) en forma de gránulos. La cantidad del monómero a base de maleimida restante en el copolímero (A-7) fue de 240 ppm. Las unidades constituyentes fueron el 52% en masa de unidad de estireno y el 48% en masa de unidad de N-fenilmaleimida. La temperatura de transición vítrea medida mediante DSC fue de 186ºC. El peso molecular promedio en peso fue de 120.000.

< Ejemplo de fabricación del copolímero (A-8) >

A un autoclave que tiene una capacidad de aproximadamente 25 l equipado con un agitador, se le añadieron 65 partes en masa de estireno, 7 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 25 partes en masa de metil etil cetona. Tras reemplazar el interior del sistema con gas nitrógeno, la temperatura se elevó hasta 92ºC. Se añadió una disolución en la que se disolvieron 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo en 100 partes en masa de metil etil cetona de manera continua durante 7 horas. Se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, y la temperatura se elevó hasta 120ºC. La reacción continuó adicionalmente durante 1 hora para obtener un copolímero de estireno-anhídrido maleico. Entonces, se añadieron 25 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina a la disolución polimérica, y se hicieron reaccionar a 140ºC durante 7 horas. Se alimentó la disolución polimérica tras la reacción de imidización a una prensa extrusora de tipo con respiradero, y se retiraron los componentes volátiles, de modo que se obtuvo un copolímero (A-8) en forma de gránulos. La cantidad del monómero a base de maleimida restante en el copolímero (A-8) fue de 200 ppm. Las unidades constituyentes fueron el 52% en masa de unidad de estireno, el 42% en masa de unidad de N-fenilmaleimida, el 6% en masa de unidad de anhídrido maleico. La temperatura de transición vítrea medida mediante DSC fue de 186ºC. El peso molecular promedio en peso fue de 120.000.

< Resina de poliamida (B-1) >

Como resina de poliamida (B-1), se usó nailon-6 (la viscosidad en estado fundido a 270ºC y una velocidad de corte de 100 s-1 es de 113 Pa • s.) obtenido a partir de ε-caprolactama mediante un método de polimerización en disolución.

< Ejemplo de fabricación de resina de ABS (C-1) >

Se preparó resina de ABS (resina de ABS de injerto) (C-1) mediante el método de polimerización de injerto en emulsión. A un reactor equipado con un agitador, se le añadieron 97 partes en masa de látex de polibutadieno (concentración de sólidos: 50% en masa, diámetro de partícula promedio: 0,3 μm), 12 partes en masa de un látex de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno del 24%% en masa (concentración de sólidos: 70% en masa, diámetro de partícula promedio: 0,5 μm), 1 partes en masa de estearato de sodio, 0,2 partes en masa de formaldehído-sulfoxilato de sodio, 0,01 partes en masa de ácido etilendiaminatetraacético tetrasódico, 0,005 partes en masa de sulfato ferroso, y 200 partes de agua pura. La temperatura se calentó hasta 50ºC. Entonces, se añadieron 43 partes en masa de una mezcla de monómeros del 75% en masa de estireno y el 25% en masa de acrilonitrilo, 0,2 partes en masa de t-dodecilmercaptano, 0,06 partes en masa de peroxiacetato de t-butilo de manera continua, por separado y durante 5 horas. Tras completar la adición por separado, se añadieron 0,04 partes en masa de enesemóxido de diisopropilo y se completó la polimerización a 70ºC durante 2 horas para obtener un látex de resina de ABS. Al látex obtenido, se le añadieron 0,3 partes de Irganox 1076 (fabricada por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.). Se llevó a cabo coagulación usando sulfato de magnesio y ácido sulfúrico de modo que el pH de la suspensión en el momento de la solidificación fue de 6,8. Tras lavar y deshidratar, se llevó a cabo secado y se obtuvo resina de ABS en polvo (C-1). El contenido de polímero gomoso es del 57% en masa, basado en la razón de combinación de los materiales de partida. En la unidad constituyente, excluyendo el polímero gomoso, la unidad de estireno fue del 75% en masa y la unidad de acrilonitrilo fue del 25% en masa, medido mediante RMN. A partir de la observación del microscopio electrónico de transmisión tras formar la composición de resina, la resina de ABS se

dispersó en forma de partículas y el diámetro de partícula promedio en volumen fue de 0,4 μm.

< Ejemplo de fabricación de SAN Resin (C-2) >

Se preparó resina de SAN (C-2) mediante polimerización en masa continua. Se usó un tanque de agitación de tipo tanque de mezclado completo como reactor y se llevó a cabo la polimerización con una capacidad de 20 l. Se preparó una disolución de material de partida que contenía el 60% en masa de estireno, el 22% en masa de acrilonitrilo, el 18% en masa de etilbenceno y se alimentó de manera continua al reactor a una velocidad de flujo de 6,5 l/h. Además, con respecto a la disolución de material de partida, se añadieron de manera continua 160 ppm de peroxi-isopropil-monocarbonato de t-butilo como un iniciador de polimerización y 400 ppm de n-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena a la línea de alimentación de la disolución de material de partida. Se ajustó la temperatura de reacción del reactor para que fuera de 145ºC. Se suministró la disolución polimérica retirada de manera continua del reactor a un tanque de desvolatilización a vacío equipado con un precalentador para separar el estireno, acrilonitrilo, etilbenceno sin reaccionar. Se ajustó la temperatura del precalentador de modo que la temperatura del polímero en el tanque de desvolatilización fuera de 225ºC y que la presión en el tanque de desvolatilización fuera de 0,4 kPa. Se retiró el polímero del tanque de desvolatilización a vacío mediante una bomba de engranajes, se extruyó para dar una forma de hebra, se enfrió con agua de enfriamiento y luego se cortó para obtener una resina de SAN granulada (C-2). Las unidades constituyentes fueron el 74% en masa de unidad de estireno y el 26% en masa de unidad de acrilonitrilo. El peso molecular promedio en peso fue de 145.000.

< Ejemplo de fabricación de resina de ABS (C-3) >

Se obtuvo resina de ABS (C-3) mediante amasado en estado fundido del 43% en masa de resina de ABS (C-1) y el 57% en masa de resina de SAN (C-2) con una prensa extrusora de doble husillo. La extrusión se llevó a cabo a una velocidad de rotación de husillo de 250 rpm y a una velocidad de alimentación de 30 kg/h en una prensa extrusora. A partir de la razón de combinación de los materiales de partida, el contenido de polímero gomoso fue del 25% en masa, y la unidad constituyente, excluyendo el polímero gomoso, fue del 75% en masa de unidad de estireno y el 25% en masa de unidad de acrilonitrilo.

< Ejemplos y ejemplos comparativos >

Se amasaron en estado fundido el copolímero para un compatibilizador, resina de poliamida, resina de ABS y resina de SAN a 270ºC, 250 rpm y 25 kg/h usando una prensa extrusora de doble husillo TEM-35B fabricada por Toshiba Machine Co., con las formulaciones mostradas en las tablas 1 a 3. La hebra obtenida se cortó usando una granuladora para obtener gránulo de aproximadamente 2 mm.

(Velocidad de flujo de la masa fundida)

Se midió la velocidad de flujo de la masa fundida JIS a 240ºC y carga de 98 N según la norma JIS K 7210.

(Resistencia al impacto de Charpy)

Se midió la resistencia al impacto de Charpy usando una muestra con entalla según la norma JIS K 7111-1, y se adoptó una dirección de choque de canto. Se usó la probeta acondicionada durante 16 horas en un baño a temperatura constante a 23ºC y el 50% de humedad. Se usó un dispositivo de ensayo de impacto digital fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. como máquina de medición.

(Temperatura de reblandecimiento Vicat)

Se midió la temperatura de reblandecimiento Vicat según la norma JIS K7206. En este caso, se usó el método 50 (carga: 50 N, velocidad de elevación de temperatura 50ºC/hora), y se usó la probeta que tenía un tamaño de 10 mm x 10 mm y 4 mm de grosor. Se usó la probeta acondicionada durante 16 horas en un baño a temperatura constante a 23ºC y el 50% de humedad. Se usó el dispositivo de ensayo HDT & VSPT fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. como máquina de medición.

(Deformación por tracción nominal a la rotura)

Se midió la deformación por tracción nominal a la rotura a una velocidad de tracción de 50 mm/min según la norma JIS K7161. Se usó la probeta acondicionada durante 16 horas en un baño a temperatura constante a 23ºC y el 50% de humedad.

(Módulo de flexión)

Se midió el módulo de flexión a una velocidad de curvatura de 2 mm/min según la norma JIS K 7171. Se usó la probeta acondicionada durante 16 horas en un baño a temperatura constante a 23ºC y el 50% de humedad.

(Contenido del polímero gomoso)

El contenido del polímero gomoso fue un valor medido mediante la adición de halógeno en las condiciones

siguientes.

Disolución A: Se disuelven 18 g de monocloruro de yodo en 1000 ml de tetracloruro de carbono.

Disolución B: Se disuelven 10 g de yoduro de potasio en una disolución mixta de 800 ml de agua y 200 ml de etanol.

Disolución C: Se disuelven 10 g de tiosulfato de sodio en 1000 ml de agua y se determina la concentración molar mediante normalización de manera convencional.

Se pesaron con precisión aproximadamente 0,4 g de la muestra (W (g)) en un matraz aforado de 100 ml y se añadieron 75 ml de cloroformo y se dispersaron bien. Entonces, se añadieron 20 ml de disolución A y se almacenaron en un lugar oscuro y frío y, tras 8 horas, se ajustó a la marca con cloroformo. Se recogieron 25 ml, se añadieron a 60 ml de disolución B y se valoraron con disolución C (molaridad x). El contenido del polímero gomoso se calculó mediante la fórmula siguiente.

$$\text{Contenido de polímero gomoso (\% en masa de)} = 10{,}8 \times x \times (B - A) / W$$

Tabla 1

Tabla 1

Composición de resina usando copolímero (A)			Ejemplos								Ejemplos comparativos					
			1	2	3	4	5	6	7	8	10	1	2	3	4	5
Proporción	Copolímero (A-1)	% en masa	5,0	7,0	1,0	3,0	10,0	12,0	-	-	-	-	-	-	-	-
	Copolímero (A-2)	% en masa	-	-	-	-	-	-	5,0		-	-	-	-	-	-
	Copolímero (A-3)	% en masa	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
	Copolímero (A-4)	% en masa	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-
	Copolímero (A-5)	% en masa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-
	Copolímero (A-6)	% en masa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-
	Copolímero (A-7)	% en masa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-
	Copolímero (A-8)	% en masa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
	Resina de poliamida (B-1)	% en masa	48,0	48,0	52,0	48,0	43,0	43,0	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0
	Resina de ABS de injerto (C-1)	% en masa	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	Resina de SAN (C-2)	% en masa	17,0	15,0	17,0	19,0	17,0	15,0	17,0	17,0	17,0	22,0	17,0	17,0	17,0	17,0
Evaluación	MFR	g/10 min	67	65	72	70	55	51	73	59	55	80	78	42	76	18
	Resistencia al impacto de Charpy	kJ/m^2	64	62	35	62	58	46	49	60	63	6	27	55	7	61
	Temperatura de reblandecimiento Vicat	ºC	116	119	105	112	123	129	115	116	116	104	113	116	114	116
	Deformación por tracción nominal a la rotura	%	112	100	82	113	95	81	109	110	111	19	60	108	23	103
	Módulo de flexión	MPa	1.660	1.700	1.590	1.640	1.700	1.780	1.600	1.680	1.690	1.580	1.650	1.710	1.610	1.690
	Contenido de polímero gomoso	% en masa	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1

[Tabla 2]

Composición de resina usando copolímero (A)			Ejemplos	Ejemplos comparativos	
			10	6	7
Proporción	Copolímero (A-1)	% en masa	5,0	-	-
	Copolímero (A-6)	% en masa	-	-	5,0
	Resina de poliamida (B-1)	% en masa	47,5	50,0	47,5
	Resina de ABS de injerto (C-1)	% en masa	47,5	50,0	47,5
Evaluación	MFR	g/10 min	24	29	15
	Resistencia al impacto de Charpy	kJ/m^2	75	7	65
	Temperatura de reblandecimiento Vicat	ºC	109	98	109
	Deformación por tracción nominal a la rotura	%	>200	41	>200
	Módulo de flexión	MPa	1.140	1.000	1.180
	Contenido de polímero gomoso	% en masa	27,1	28,5	27,1

[Tabla 3]

Composición de resina usando copolímero (A)			Ejemplos	Ejemplos comparativos	
			11	8	9
Proporción	Copolímero (A-1)	% en masa	5,0	-	-
	Copolímero (A-6)	% en masa	-	-	5,0
	Resina de poliamida (B-1)	% en masa	47,5	50,0	47,5
	Resina de ABS de injerto (C-3)	% en masa	47,5	50,0	47,5
Evaluación	MFR	g/10 min	124	144	75
	Resistencia al impacto de Charpy	kJ/m^2	6	2	5
	Temperatura de reblandecimiento Vicat	ºC	117	112	117
	Deformación por tracción nominal a la rotura	%	33	7	32
	Módulo de flexión	MPa	2.030	1.970	2.050
	Contenido de polímero gomoso	% en masa	27,1	28,5	27,1

Mediante el uso del copolímero para un compatibilizador de los ejemplos, es posible obtener una composición de resina excelente en fluidez, fuerza de resistencia al impacto, resistencia al calor y tenacidad. Por otro lado, la composición de resina usando el copolímero para un compatibilizador del ejemplo comparativo fue inferior en una o más propiedades físicas entre fluidez, fuerza de resistencia al impacto, resistencia al calor y tenacidad.

Aplicabilidad industrial

Puesto que la composición de resina usando el copolímero para compatibilizador de la presente invención es excelente en resistencia al calor, resistencia mecánica, aspecto, resistencia química, equilibrio entre conformabilidad y fluidez, puede usarse de manera adecuada particularmente para piezas que tienen formas complicadas tales como materiales de interior de automóvil.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero (A) para un compatibilizador de combinación de polímeros que tiene del 30 al 60% en masa de una unidad monomérica a base de maleimida, del 35 al 69% en masa de una unidad monomérica a base de estireno, y del 1 al 5% en masa de una unidad monomérica de anhídrido dicarboxílico insaturado, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 60.000 a 110.000, y que tiene una temperatura de transición vítrea de 170 a 190ºC.

2. Composición de resina que comprende del 0,5 al 11% en masa del copolímero (A) para un compatibilizador de combinación de polímeros según la reivindicación 1, del 25 al 60% en masa de una resina de poliamida (B), y del 29 al 74,5% en masa de una resina (C), en la que la resina (C) es al menos una resina seleccionada de resina de ABS, resina de SAN, resina de ASA y resina de AES, y el total de (A), (B), (C) es del 100% en masa.

3. Composición de resina según la reivindicación 2, en la que el contenido de un polímero gomoso contenido en la resina (C) es del 10 al 45% en masa en la composición de resina.

4. Artículo moldeado obtenido moldeando la composición de resina según la reivindicación 2 ó 3.

5. Material de interior de automóvil que usa el artículo moldeado según la reivindicación 4.