

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 190**

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2015 PCT/JP2015/057843**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15141661**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2015 E 15765315 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3121226**

54 Título: **Composición de resina termoplástica y artículo moldeado de resina**

30 Prioridad:

19.03.2014 JP 2014056706

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

21.04.2020

73 Titular/es:

**TECHNO-UMG CO., LTD. (100.0%)
1-9-2, Higashi-Shimbashi, Minato-ku
Tokyo 105-0021, JP**

72 Inventor/es:

**TANIGAWA, HIROSHI;
HAMAMOTO, SHIGEKI;
HIRATA, KOJI y
SAITOU, HIROTOSHI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 755 190 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina termoplástica y artículo moldeado de resina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de resina termoplástica. En particular, la presente invención se refiere a una composición de resina termoplástica con una excelente capacidad de moldeo continuo y mejora de la apariencia de un artículo moldeado. La presente invención también se refiere a un artículo moldeado de resina obtenido moldeando la composición de resina termoplástica.

Antecedentes de la invención

10 Una resina ABS y una resina de poliestireno de alto impacto, en cada una de las cuales se mezcla un componente de caucho en una composición de resina, se han proporcionado como una resina resistente al impacto. Ya que un polímero de dieno usado como un componente de caucho que otorga la resistencia al impacto tiene muchos dobles enlaces químicamente inestables en su cadena principal, las resinas tienden a degradarse por los rayos ultravioleta o similares, y son generalmente inferiores en resistencia a la intemperie.

15 Se ha propuesto una resina ASA como una resina que tiene mejor resistencia a la intemperie que una resina ABS. Se puede obtener una resina ASA por copolimerización de injerto entre un compuesto de acrilonitrilo y un compuesto de estireno en presencia de un caucho acrílico que no tiene dobles enlaces. Ya que el caucho acrílico está contenido en la resina ASA, una resina ASA tiene una excelente resistencia a la intemperie pero tiene la limitación de una baja resistencia al impacto.

20 Se ha llevado a cabo un método para aumentar la proporción de hinchamiento del caucho acrílico en algunos casos para mejorar la resistencia al impacto de una resina ASA. En este caso, se degrada seriamente el brillo superficial de un artículo moldeado de resina. Cuando la resistencia al impacto se mejora aumentando el peso molecular de una resina, se degrada la excelente capacidad de moldeo que es la característica de una resina ASA.

25 Con el fin de obtener un alto nivel de equilibrio con la resistencia a la intemperie y además con la suavidad de la superficie y la capacidad de moldeo, la publicación de patente japonesa H3-66329B ha propuesto una resina ASA específica que contiene caucho obtenido combinando una pequeña cantidad de caucho de dieno conjugado y una gran cantidad de caucho de éster de ácido acrílico. Cuando se realiza el moldeo continuo usando esta resina ASA específica, un gas generado durante el moldeo se deposita en un molde para formar un material aceitoso, y un depósito del mismo se transfiere a un lado del artículo moldeado, de forma que la apariencia del mismo se degrada. Por lo tanto, el depósito aceitoso adherido al molde debe eliminarse periódicamente limpiándolo, y por lo tanto la capacidad de moldeo continuo se vuelve inferior. Incluso cuando una cantidad del gas generado así es pequeña, se generan defectos de apariencia, como una marca de flujo y una mancha plateada. El documento JP2002069308 describe composiciones de resina termoplástica que comprenden un polímero de injerto (A) un copolímero (B) y óxido de magnesio (M).

30

Bibliografía de patentes 1: publicación de patente japonesa H3-66329B

35 Compendio de la invención

La presente invención proporciona una composición de resina termoplástica con una excelente capacidad de moldeo continuo y mejora de la apariencia de un artículo moldeado y un artículo moldeado de resina obtenido moldeando la composición de resina termoplástica.

40 Los presentes inventores descubrieron que la siguiente composición de resina termoplástica resuelve los problemas descritos anteriormente, obteniendo la resina termoplástica de tal manera que un copolímero de injerto obtenido en presencia de un polímero de caucho compuesto específico, por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene un monómero de vinilo aromático y un monómero de cianuro de vinilo y un copolímero obtenido por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene un monómero de vinilo aromático y un monómero de cianuro de vinilo se mezclan juntos a una velocidad predeterminada, y además, se agrega una cantidad predeterminada de un óxido de metal alcalinotérreo.

45

La presente invención es como se describe a continuación.

[1] Una composición de resina termoplástica que comprende de 18 a 44 partes en masa de un copolímero (A) y de 56 a 82 partes en masa de un copolímero (B) de forma que el total de los mismos es de 100 partes en masa, y que además comprende de 0,1 a 0,3 partes en masa de un óxido de metal alcalinotérreo (M) con respecto a 100 partes en masa del total del copolímero de injerto (A) y el copolímero (B).

50

Copolímero de injerto (A): un copolímero de injerto obtenido por copolimerización de injerto de 35 a 65 partes en masa de una mezcla de monómeros (II) que contiene de 60 a 95 por ciento en masa de un monómero de vinilo aromático y de 5 a 40 por ciento en masa de un monómero de cianuro de vinilo en presencia de 35 a 65 partes en masa de un polímero de caucho compuesto (I), estando compuesto el polímero (I) de 5 a 90 por ciento en masa de un caucho de

5 dieno (i) y de 95 a 10 por ciento en masa de un polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii), obteniéndose el caucho (i) usando un caucho de dieno en forma de partículas pequeñas y un copolímero que contiene un grupo ácido, teniendo el polímero (I) un diámetro de partículas promedio en masa de 180 a 500 nm, y siendo el total del polímero de caucho compuesto (I) y la mezcla de monómeros (II) de 100 partes en masa; y Copolímero (B): un copolímero obtenido por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene de 60 a 95 por ciento en masa de un monómero de vinilo aromático y de 5 a 40 por ciento en masa de un monómero de cianuro de vinilo.

[2] La composición de resina termoplástica de acuerdo con [1], en donde el polímero de caucho compuesto (I) es un polímero obtenido por polimerización de un monómero que incluye un éster de ácido acrílico en presencia del caucho de dieno (i), el éster de ácido acrílico que forma el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii).

10 [3] La composición de resina termoplástica de acuerdo con [1] o [2], en donde un componente soluble en tolueno del caucho de dieno (i) tiene un tamaño promedio de peso molecular basado en poliestireno de 100.000 o más.

[4] Un artículo moldeado de resina formado moldeando la composición de resina termoplástica de acuerdo con cualquiera de [1] a [3].

15 La composición de resina termoplástica de acuerdo con [1] o [2], en donde un componente soluble en tolueno del caucho de dieno (i) tiene un tamaño promedio de peso molecular basado en poliestireno de 100.000 o más.

Efectos ventajosos de la invención

20 La presente invención reduce la contaminación del molde causada por el gas generado, y también reduce la apariencia de baja calidad de un artículo moldeado tal como una marca de flujo o una mancha plateada, incluso cuando se realiza un moldeo continuo. La presente invención puede producir un artículo moldeado de resina que tiene una apariencia excelente. La presente invención proporciona una composición de resina termoplástica y un artículo moldeado de la misma con una excelente capacidad de moldeo continuo y mejora de la apariencia de un artículo moldeado.

25 La composición de resina termoplástica de la presente invención contiene el copolímero de injerto (A) y el copolímero (B). El copolímero de injerto (A) se obtiene por copolimerización de injerto de la mezcla de monómeros (II) que contiene un monómero de vinilo aromático y un monómero de cianuro de vinilo en presencia del polímero de caucho compuesto (I) formado por cantidades predeterminadas del caucho de dieno (i) y el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii). La composición de resina termoplástica es excelente en resistencia al impacto y resistencia a la intemperie y puede usarse preferiblemente para aplicaciones que requieren resistencia al impacto y resistencia a la intemperie, como el interior de un vehículo, el exterior de un vehículo, y un material de construcción y también, como aparatos móviles que se sacan con frecuencia de un edificio (un ordenador personal tipo notebook, un ordenador personal tipo tableta, un teléfono móvil que incluye un teléfono inteligente, una cámara digital, una cámara de video digital, y similares). Cuando se moldea la composición de resina termoplástica de la presente invención, se puede obtener una excelente capacidad de moldeo continuo.

30 El artículo moldeado de la composición de resina termoplástica de la presente invención tiene una apariencia excelente.

35 Breve descripción de los dibujos

Fig. 1 es una vista esquemática que muestra un molde utilizado para una prueba de generación/adhesión de gas realizada en ejemplos.

Descripción de las realizaciones

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

40 [Composición de resina termoplástica]

La composición de resina termoplástica de la presente invención contiene de 18 a 44 partes en masa del siguiente copolímero de injerto (A) y de 56 a 82 partes en masa del siguiente copolímero (B) de forma que el total de los mismos es de 100 partes en masa y además contiene de 0,1 a 0,3 partes en masa de un óxido de metal alcalinotérreo (M) con respecto a 100 partes en masa del total del copolímero de injerto (A) y el copolímero (B).

45 El copolímero de injerto (A) es un copolímero de injerto obtenido por copolimerización de injerto de 35 a 65 partes en masa de una mezcla de monómeros (II) que contiene de 60 a 95 por ciento en masa de un monómero de vinilo aromático y de 5 a 40 por ciento en masa de un monómero de cianuro de vinilo en presencia de 35 a 65 partes en masa de un polímero de caucho compuesto (I). El polímero (I) está compuesto de 5 a 90 por ciento en masa de un caucho de dieno (i) y de 95 a 10 por ciento en masa de un polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii). El caucho (i) se obtiene usando un caucho de dieno en forma de partículas pequeñas y un copolímero que contiene un grupo ácido. El polímero (I) tiene un diámetro de partículas promedio en masa de 180 a 500 nm. El total del polímero de caucho compuesto (I) y la mezcla de monómeros (II) es de 100 partes en masa.

50 El copolímero (B) es un copolímero obtenido por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene de 60 a

95 por ciento en masa de un monómero de vinilo aromático y de 5 a 40 por ciento en masa de un monómero de cianuro de vinilo.

<Copolímero de injerto (A)>

5 El copolímero de injerto (A) de la presente invención se obtiene por copolimerización de injerto de la mezcla de monómeros (II) en presencia del polímero de caucho compuesto (I). La mezcla (II) contiene un monómero de vinilo aromático y un monómero de cianuro de vinilo juntos y además, si es necesario, un monómero diferente copolimerizable con los mismos. El polímero (I) está compuesto del caucho de dieno (i) y el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii).

10 Como caucho de dieno (i) que forma el polímero de caucho compuesto (I), se puede mencionar un polibutadieno; un polímero de dieno conjugado tal como un copolímero de butadieno y un monómero de vinilo copolimerizable con el mismo; un copolímero de butadieno-vinilo aromático tal como un copolímero de butadieno-viniltolueno; un copolímero de butadieno-cianuro de vinilo, tal como un copolímero de butadieno-acrilonitrilo o un copolímero de butadieno-metacrilonitrilo; un copolímero de butadieno-acrilato de alquilo, tal como un copolímero de butadieno-acrilato de metilo, un copolímero de butadieno-acrilato de etilo, o un copolímero de butadieno-acrilato de 2-etilhexilo; o un copolímero de butadieno-metacrilato de alquilo, tal como un copolímero de butadieno-metacrilato de metilo o un copolímero de butadieno-metacrilato de etilo. Los compuestos mencionados anteriormente pueden usarse solos, o al menos dos tipos de los mismos pueden usarse mezclando.

No se limitan particularmente un catalizador y un emulsionante para utilizarse para la fabricación del caucho de dieno (i), y se puede usar preferiblemente cualquier material que se haya conocido.

20 El diámetro de partículas promedio en masa del caucho de dieno (i) se ajusta preferiblemente de 150 nm a 1 μ m, más preferiblemente de 200 a 500 nm, y en particular preferiblemente de 240 a 390 nm en vista de la resistencia al impacto y la apariencia de un artículo moldeado que se va a obtener. No se limita particularmente la distribución de los diámetros de las partículas de dispersión del caucho de dieno (i), y se pueden usar en combinación al menos dos tipos de cauchos que tienen diferentes diámetros de partículas de dispersión. Además, el diámetro de partículas promedio en masa del caucho de dieno (i) y el del copolímero que contiene un grupo ácido que se describirá a continuación se mide y calcula mediante un método que se muestra en el ejemplo que se describirá más adelante.

30 Con el fin de ajustar el diámetro de partícula del caucho de dieno (i), se pueden usar métodos conocidos. Por ejemplo, se puede usar un método en el que mediante la aglomeración de un caucho de dieno en la polimerización, se realiza la ampliación; un método en el que se fabrica de antemano un caucho de dieno relativamente pequeño (caucho de dieno en forma de partículas pequeñas) que tiene un diámetro de partículas promedio en masa menor de 150 nm, tal como de 65 a 85 nm, y la ampliación se realiza mediante la adición de un látex de copolímero (copolímero que contiene un grupo ácido) que contiene un grupo ácido, un ácido, una sal, o similares al caucho de dieno anterior; o un método en el que la ampliación se realiza utilizando una tensión cortante que se genera removiendo.

35 En la presente invención, el caucho de dieno (i) se fabrica usando un látex del caucho de dieno en forma de partículas pequeñas y el látex de copolímero que contiene un grupo ácido descrito anteriormente.

40 El látex de copolímero que contiene un grupo ácido es un látex de un copolímero que contiene un grupo ácido obtenido por polimerización en agua de una mezcla de monómeros (el total de monómeros es de 100 por ciento en masa) que contiene de 5 a 30 por ciento en masa de un monómero que contiene un grupo ácido y de 95 a 70 por ciento en masa de un monómero de éster de ácido carboxílico insaturado con, si es necesario, de 0 a 25 por ciento en masa de un monómero diferente copolimerizable con los mismos.

Como monómero que contiene un grupo ácido, es preferible un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo. Como compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo se puede mencionar, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido itacónico, o ácido crotónico, y es particularmente preferible el ácido metacrílico. Esos monómeros que contienen un grupo ácido pueden usarse solos, o se pueden usar en combinación al menos dos tipos de los mismos.

45 Como monómero de éster de ácido carboxílico insaturado, es preferible un metacrilato de alquilo, y es más preferible un metacrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

50 Como metacrilato de alquilo, se puede mencionar un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico y un alcohol que tiene un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Como metacrilato de alquilo se puede mencionar, por ejemplo, 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, o metacrilato de 2-etilhexilo. El metacrilato de alquilo tiene preferiblemente un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono.

Esos monómeros de éster de ácido carboxílico insaturado pueden usarse solos, o se pueden usar en combinación al menos dos tipos de los mismos.

55 El monómero diferente es un monómero copolimerizable con un monómero que contiene un grupo ácido y un

monómero de éster de ácido carboxílico insaturado y es un monómero distinto de un monómero que contiene un grupo ácido y un monómero de éster de ácido carboxílico insaturado.

5 Como monómero diferente se puede mencionar, por ejemplo, un monómero de vinilo aromático, tal como estireno, α -metilestireno, o p-metilestireno; un monómero de nitrilo insaturado, tal como acrilonitrilo o metacrilonitrilo; o un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales polimerizables, tales como metacrilato de alilo, dimetacrilato de polietilenglicol, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, o trimelitato de trialilo. Esos monómeros diferentes pueden usarse solos, o se pueden usar en combinación al menos dos tipos de los mismos.

10 En general, una proporción del monómero que contiene un grupo ácido es de 5 a 30 por ciento en masa en la mezcla de monómeros (100 por ciento en masa) que se utilizará para fabricar el copolímero que contiene un grupo ácido y es preferiblemente de 8 a 25 por ciento en masa. Cuando la proporción del monómero que contiene un grupo ácido es de 5 por ciento en masa o más, el caucho de dieno en forma de partículas pequeñas puede ampliarse lo suficiente. Cuando la proporción del monómero que contiene un grupo ácido es de 30 por ciento en masa o menos, durante la fabricación del látex de copolímero que contiene un grupo ácido, se puede suprimir la generación de aglomerados.

15 En general, una proporción del monómero de éster de ácido carboxílico insaturado es de 70 a 95 por ciento en masa en la mezcla de monómeros (100 por ciento en masa) y es preferiblemente de 75 a 92 por ciento en masa.

En general, una proporción del monómero diferente es de 0 a 25 por ciento en masa en la mezcla de monómeros (100 por ciento en masa) y es preferiblemente de 0 a 20 por ciento en masa.

20 El látex de copolímero que contiene un grupo ácido se fabrica preferiblemente mediante polimerización en emulsión. Como emulsionante usado para la polimerización en emulsión, se puede mencionar, por ejemplo, un emulsionante aniónico.

25 Como emulsionante aniónico se puede mencionar, por ejemplo, una sal de ácido carboxílico, tal como una sal de metal alcalino de un ácido graso, p. ej., ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido de colofonia, o una sal de metal alcalino de un succinato de alqueno; un éster de sulfonato de alquilo, un sulfonato de alquilbenceno de sodio, un sulfosuccinato de alquilo de sodio, o un polioxietileno nonil fenil éter sulfonato de sodio. Esos emulsionantes pueden usarse solos, o se pueden usar en combinación al menos dos tipos de los mismos.

La cantidad total del emulsionante se puede cargar simultáneamente al comienzo de la polimerización, o después de que el emulsionante se cargue parcialmente al comienzo de la polimerización, el resto del mismo se puede cargar de manera intermitente o continua durante la polimerización.

30 Por la cantidad del emulsionante y el método de carga del mismo, se puede ajustar el diámetro de partículas promedio en masa del copolímero que contiene un grupo ácido y, además, el diámetro de partículas promedio en masa de un caucho de dieno ampliado (i).

35 Como iniciador de polimerización usado para la polimerización en emulsión se puede mencionar, por ejemplo, un iniciador de tipo descomposición térmica o un iniciador de tipo redox. Como iniciador de tipo descomposición térmica se puede mencionar, por ejemplo, persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio. Como iniciador de tipo redox se puede mencionar, por ejemplo, una combinación de un peróxido orgánico, tal como hidroperóxido de cumeno, formaldehído sulfoxilato de sodio, y una sal de hierro.

Esos iniciadores de polimerización pueden usarse solos, o se pueden usar en combinación al menos dos tipos de los mismos.

40 En la polimerización en emulsión, también se puede usar un agente de transferencia de cadena que ajusta el peso molecular, un álcali o un ácido que ajusta el pH, y un electrolito que funciona como un agente reductor de la viscosidad. Como agente de transferencia de cadena se puede usar, por ejemplo, un mercaptano, tal como t-dodecil mercaptano o n-octil mercaptano, terpinoleno, o un dímero de α -metilestireno.

45 El diámetro de partículas promedio en masa del copolímero que contiene un grupo ácido contenido en el látex de copolímero que contiene un grupo ácido es preferiblemente de 200 nm o menos y más preferiblemente de 150 nm o menos. Cuando el diámetro de partículas promedio en masa del copolímero que contiene un grupo ácido es grande, la estabilidad del látex de copolímero que contiene un grupo ácido tiende a degradarse; sin embargo, cuando el diámetro de partículas promedio en masa del copolímero que contiene un grupo ácido es de 200 nm o menos, mientras se suprime la generación de aglomerados, se puede fabricar el copolímero que contiene un grupo ácido.

50 Como cantidad de látex de copolímero que contiene un grupo ácido que se usa cuando se realiza la ampliación mezclando el látex de caucho de dieno en forma de partículas pequeñas y el látex de copolímero que contiene un grupo ácido, el componente sólido del látex de copolímero que contiene un grupo ácido es con respecto a 100 partes en masa del componente sólido del látex de caucho de dieno en forma de partículas pequeñas, preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa y más preferiblemente de 0,3 a 7 partes en masa. Cuando la cantidad del componente sólido del látex de copolímero que contiene un grupo ácido es de 0,1 partes en masa o más, la ampliación del caucho de dieno en forma de partículas pequeñas está suficientemente avanzada, y es probable que se obtenga un caucho de

55

dieno ampliado (i) que tiene un diámetro de partículas promedio en masa deseado, y además, también se puede suprimir la generación de aglomerados. Cuando la cantidad del componente sólido del látex de copolímero que contiene un grupo ácido es de 10 partes en masa o menos, se puede suprimir la disminución del pH del látex, y se estabiliza el látex.

5 Se requiere que el removido realizado para la ampliación se controle adecuadamente. Cuando el removido es suficiente, como la ampliación está uniformemente avanzada, se reduce el residuo de polímero de caucho sin ampliar, y es probable que se obtenga un caucho de dieno ampliado (i) que tiene un diámetro de partículas promedio en masa deseado. Además, cuando el removido se realiza en exceso, el látex se vuelve inestable, y en algunos casos se pueden generar una gran cantidad de aglomerados.

10 La temperatura a la que se realiza la ampliación es preferiblemente de 10°C a 90°C y más preferiblemente de 20°C a 80°C. Cuando la temperatura es de 10°C a 90°C, la ampliación del caucho de dieno en forma de partículas pequeñas está suficientemente avanzada, y es probable que se obtenga un caucho de dieno ampliado (i) que tiene un diámetro de partículas promedio en masa deseado.

15 El polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii) que forma el polímero de caucho compuesto (I) está formado por un éster de ácido acrílico como componente primario y, si es necesario, un monómero copolimerizable con el mismo. Como este éster de ácido acrílico se puede usar, por ejemplo, un éster de alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono en el que la porción de éster es metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, 2-etilhexilo, n-laurilo, o similares; un éster de haloalquilo tal como el cloro éster de ácido acrílico; o un éster de arilo o un éster de arilalquilo, tal como acrilato de bencilo o un acrilato de fenetilo.

20 Como monómero copolimerizable con un éster de ácido acrílico se puede mencionar, por ejemplo, un éster de ácido metacrílico, tal como metacrilato de metilo o metacrilato de butilo, acrilonitrilo o estireno. El monómero copolimerizable con un éster de ácido acrílico se usa si es necesario en un intervalo de 50 por ciento en masa o menos en el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii).

25 Con el fin de formar una estructura reticulada en un polímero de éster de ácido acrílico, en general, se polimeriza un monómero o una mezcla de monómeros que contiene el éster de ácido acrílico anterior como un componente primario mediante la adición de un agente de entrecruzamiento de injerto o un agente de reticulación. Cuando se forma la estructura reticulada en el polímero de éster de ácido acrílico, se usan preferiblemente en combinación un agente de entrecruzamiento de injerto y un agente de reticulación.

30 Como agente de entrecruzamiento de injerto se puede mencionar, por ejemplo, un alil éster de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cianúrico, ácido isocianúrico, o similares. Como agente de reticulación, se puede mencionar un compuesto que tiene al menos dos porciones de grupo alifático insaturado en su molécula, tal como diacrilato o dimetacrilato de un alquilenglicol o divinilbenceno. La cantidad de uso total del agente de entrecruzamiento de injerto y el agente de reticulación en el monómero de éster de ácido acrílico (100 por ciento en masa), es preferiblemente de 0,1 a 5 por ciento en masa, más preferiblemente de 0,2 a 3 por ciento en masa, y más preferiblemente aún de 0,5 a 2 por ciento en masa.

35 El polímero de caucho compuesto (I) se puede obtener en presencia de 5 a 90 por ciento en masa o preferiblemente de 10 a 50 por ciento en masa del caucho de dieno (i), mediante polimerización en emulsión de 95 a 10 por ciento en masa o preferiblemente 90 a 50 por ciento en masa de un monómero o una mezcla de monómeros que forman el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii).

40 En la fabricación del polímero de caucho compuesto (I), cuando la tasa del caucho de dieno (i) es menor que el intervalo descrito anteriormente, y la tasa del monómero o la mezcla de monómeros que forman el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii) es mayor que el intervalo anterior, la resistencia al impacto se degrada, y por otro lado, cuando la tasa del caucho de dieno (i) es mayor que el rango descrito anteriormente, y la tasa del monómero o la mezcla de monómeros que forman el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii) es menor que el intervalo anterior, la resistencia a la intemperie se degrada.

45 En vista de la resistencia al impacto y la apariencia del artículo moldeado que se va a obtener, el diámetro de partículas promedio en masa del polímero de caucho compuesto (I) está preferiblemente en un intervalo de 180 a 500 nm y en particular preferiblemente en un intervalo de 260 a 330 nm.

50 El copolímero de injerto (A) de la presente invención se puede obtener en presencia del polímero de caucho compuesto (I), mediante copolimerización de injerto de la mezcla de monómeros (II) que contiene un monómero de vinilo aromático, un monómero de cianuro de vinilo, y un monómero diferente copolimerizable con los mismos.

Como polímero de caucho compuesto (I), se puede usar un tipo de polímero solo, o se pueden usar también mezclando al menos dos tipos de polímeros que tienen diferentes componentes estructurales y/o tasas de composición del caucho de dieno (i) y el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii).

55 Como monómero de vinilo aromático se puede mencionar, por ejemplo, estireno, metilestireno, tal como α -metilestireno, dimetilestireno, etilestireno, t-butilestireno o estireno halogenado. Aquellos mencionados anteriormente

se pueden usar solos, o se pueden usar mezclando al menos dos tipos de los mismos. Entre los mencionados anteriormente, se usa preferiblemente estireno o α -metilestireno.

5 Como monómero de cianuro de vinilo se puede mencionar, por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, maleonitrilo o fumaronitrilo, y estos se pueden usar solos, o se pueden usar mezclando al menos dos tipos de los mismos. Entre los mencionados anteriormente, es preferible el acrilonitrilo.

10 En la mezcla de monómeros (II), se usa de 60 a 95 por ciento en masa del monómero de vinilo aromático o preferiblemente de 70 a 85 por ciento en masa del mismo, y se usa de 5 a 40 por ciento en masa del monómero de cianuro de vinilo o preferiblemente de 15 a 30 por ciento en masa del mismo. Cuando esos compuestos se usan en los intervalos descritos anteriormente, se mejora la compatibilidad entre el copolímero de injerto (A) y el copolímero (B), y no es probable que se produzca un defecto de apariencia del artículo moldeado que se va a obtener.

15 En la mezcla de monómeros (II), además si es necesario, también se puede usar de 0 a 40 por ciento en masa de los diferentes monómeros copolimerizables con el monómero anterior o preferiblemente de 0 a 30 por ciento en masa del mismo. Como monómero descrito anteriormente se puede mencionar, por ejemplo, un compuesto de ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico; un compuesto de éster insaturado, tal como metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de glicidilo o acetato de vinilo; un anhídrido de ácido insaturado tal como anhídrido maleico; un compuesto de maleimida, tal como N-fenilmaleimida o N-ciclohexilmaleimida; un compuesto de amida insaturado, tal como acrilamida o metacrilamida; o un compuesto de base nitrogenada insaturada, tal como vinilpiridina o vinilcarbazol. Esos compuestos pueden usarse solos, o se pueden usar mezclando al menos dos tipos de los mismos.

20 El copolímero de injerto (A) se fabrica en presencia de un iniciador de polimerización, mediante copolimerización de injerto añadiendo la mezcla de monómeros anterior (II) al polímero de caucho compuesto (I). No se limita particularmente un método para agregar la mezcla de monómeros (II), y por ejemplo, se puede usar un método en el que la cantidad total se carga colectivamente o se divide y se carga en un momento determinado, un método en el que después de que una parte de la mezcla de monómeros se cargue en un momento determinado, el resto de la misma se agrega de forma continua, o un método en el que la cantidad total se agrega de forma continua. Además, si es necesario, con el fin de estabilizar el sistema de polimerización, la copolimerización de injerto se puede realizar con un tratamiento, tal como la adición de un emulsionante, el uso de un regulador del grado de polimerización, o el ajuste del pH del sistema de polimerización.

30 Cuando se usa el emulsionante en la polimerización, después de realizar la solidificación usando un método conocido, se puede obtener a través de las etapas de lavado, deshidratación, y secado, el copolímero de injerto (A) en forma de polvo del látex.

35 El copolímero de injerto (A) se puede obtener mediante copolimerización de injerto de 35 a 65 partes en masa preferiblemente de 55 a 45 partes en masa de la mezcla de monómeros (II) (El total del polímero de caucho compuesto (I) y la mezcla de monómeros (II) es de 100 partes en masa) en presencia de 35 a 65 partes en masa preferiblemente de 45 a 55 partes en masa del polímero de caucho compuesto (I). Cuando el polímero de caucho compuesto (I) está fuera del intervalo descrito anteriormente, el artículo moldeado puede degradarse en su apariencia, debido a una mancha plateada o similar.

<Copolímero (B)>

40 El copolímero (B) es un copolímero obtenido por polimerización de una mezcla de monómeros formada de 60 a 95 por ciento en masa de un monómero de vinilo aromático o preferiblemente de 70 a 85 por ciento en masa del mismo, de 5 a 40 por ciento en masa de un monómero de cianuro de vinilo o preferiblemente de 15 a 30 por ciento en masa del mismo, y de 0 a 40 por ciento en masa de un monómero diferente copolimerizable con los mismos o preferiblemente de 0 a 30 por ciento en masa del mismo. Cuando el monómero de vinilo aromático, el monómero de cianuro de vinilo, y el monómero diferente están en los intervalos respectivos descritos anteriormente, se mejora la compatibilidad del copolímero de injerto (A) y el copolímero (B), y no es probable que se produzca un defecto de apariencia del artículo moldeado que se va a obtener.

45 Como monómero de vinilo aromático, el monómero de cianuro de vinilo, y el monómero diferente copolimerizable con los mismos, cada uno de los cuales se usa para obtener el copolímero (B), se pueden usar compuestos similares a los utilizados para obtener el copolímero de injerto (A).

50 No se limita particularmente un método para fabricar el copolímero (B), y puede usarse un método, tal como polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en disolución, o polimerización en masa.

55 El peso molecular promedio en peso (Mw) del copolímero (B) está preferiblemente en un intervalo de 50.000 a 200.000 y más preferiblemente en un intervalo de 75.000 a 150.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del copolímero (B) es menor que el intervalo descrito anteriormente, la resistencia al impacto del artículo moldeado que se va a obtener es insuficiente, y cuando el peso molecular promedio en peso es mayor que el intervalo descrito anteriormente, la capacidad de molde se degrada. El peso molecular promedio en peso del copolímero (B) se mide mediante un método descrito en el siguiente ejemplo.

<Tasas de contenido de copolímero de injerto (A) y copolímero (B)>

En la composición de resina termoplástica de la presente invención, las tasas de contenido del copolímero de injerto (A) y el copolímero (B) son de 18 a 44 partes en masa y de 56 a 82 partes en masa, respectivamente, y son preferiblemente de 25 a 35 partes en masa y de 65 a 75 partes en masa, respectivamente (en este caso, el total del copolímero de injerto (A) y el copolímero (B) es de 100 partes en masa). Cuando las tasas de contenido del copolímero de injerto (A) y el copolímero (B) están fuera de los intervalos descritos anteriormente, pueden surgir problemas, tales como una disminución de la fluidez en el moldeo y una disminución de la resistencia al impacto del artículo moldeado que se va a obtener.

Además, como cada uno de los copolímeros de injerto (A) y el copolímero (B), se puede usar un tipo solo, o se pueden usar mezclando al menos dos tipos que tienen componentes constituyentes diferentes y similares.

<Óxido de metal alcalinotérreo (M)>

Como óxido alcalinotérreo (M) se puede mencionar, por ejemplo, óxido de berilio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio, u óxido de bario. Esos óxidos se pueden usar solos, o se pueden usar mezclando al menos dos tipos de los mismos. Entre esos óxidos mencionados anteriormente, desde el punto de vista económico y de seguridad, son preferibles el óxido de magnesio y el óxido de calcio. El óxido de magnesio y el óxido de calcio también se pueden obtener a partir de hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, carbonato de magnesio y similares.

En la composición de resina termoplástica de la presente invención, la cantidad de mezcla del óxido de metal alcalinotérreo (M) es con respecto a 100 partes en masa del total del copolímero de injerto (A) y el copolímero (B), de 0,1 a 0,3 partes en masa y preferiblemente de 0,2 a 0,3 partes en masa. Cuando la cantidad de mezcla del óxido de metal alcalinotérreo (M) es inferior a 0,01 partes en masa, un gas generado durante el moldeo se deposita en forma de aceite en un molde, y la apariencia del artículo moldeado se degrada. Es decir, la capacidad de moldeo continuo se degrada. Cuando la cantidad de mezcla del óxido de metal alcalinotérreo (M) es superior a 0,3 partes en masa, se genera una marca de flujo y/o una mancha plateada en el artículo moldeado, de forma que la apariencia del artículo moldeado se degrada.

<Otros componentes>

En la composición de resina termoplástica de la presente invención, también se puede añadir una resina termoplástica, tal como un policarbonato, un tereftalato de polietileno, un tereftalato de polibutileno, una poliamida; varios tipos conocidos de estabilizantes, plastificantes, lubricantes, jabones metálicos, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de relleno inorgánicos u orgánicos y granulares, en polvo o fibrosos, agentes espumantes, y similares a parte del copolímero de injerto (A), el copolímero (B) y el óxido de metal alcalinotérreo (M), si es necesario.

<Fabricación y moldeo de composición de resina termoplástica>

La composición de resina termoplástica de la presente invención se obtiene mezclando y amasando el copolímero de injerto (A), el copolímero (B), y el óxido de metal alcalinotérreo (M), cada uno de los cuales es un componente esencial, junto con varios componentes arbitrarios para usarse si es necesario y se usa como material de moldeo para un artículo moldeado de resina. No se limita particularmente un método para mezclar y amasar esos componentes, y se puede usar cualquier método general de mezclado/amasado. Por ejemplo, se puede mencionar un método en el que, después de realizar el amasado usando una extrusora, un mezclador Banbury, un rodillo mezclador de calor, o similares, los pellets se forman cortando usando una pelletizadora o similares.

[Artículo moldeado en resina]

Se obtiene un artículo moldeado de resina de la presente invención moldeando la composición de resina termoplástica de la presente invención descrita anteriormente. No se limita particularmente en absoluto un método de moldeo para la misma. Como método de moldeo se puede mencionar, por ejemplo, un método de moldeo por inyección, un método de moldeo por extrusión, un método de moldeo por compresión, un método de moldeo por inserción, un método de moldeo por vacío o un método de moldeo por soplado.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos. Sin apartarse del alcance de la presente invención, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos. En los siguientes ejemplos, "%" y "parte(s)" son en masa, a menos que se indique lo contrario.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, la medición de varias propiedades físicas se realizó mediante los siguientes métodos.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del copolímero (B) se calculó de acuerdo con un método de conversión de poliestireno estándar en el que la medición se realizó usando una disolución en la que el copolímero (B) se disolvió en tetrahidrofurano como muestra de medición mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) (fabricado por Tosoh Corp.).

Los diámetros de partícula promedio en masa de caucho de dieno (i), el copolímero que contiene el grupo ácido, y el polímero de caucho compuesto (I) se obtuvieron cada uno de tal manera que tras contar los tamaños de 300 a 400 partículas de caucho utilizando un microscopio electrónico de transmisión, se calculó el diámetro de partículas promedio en masa.

5 [Ejemplo sintético]

<Ejemplo sintético 1: fabricación de copolímero de injerto (A-1)>

(a) Fabricación de látex de caucho de dieno en forma de partículas pequeñas (a-1)

10 Tras cargar 145 partes de agua desionizada (de aquí en adelante, simplemente denominada "agua"), 1,0 parte de rosinato de potasio, 1,0 parte de oleato de potasio, 0,06 partes de hidróxido de sodio, 0,4 partes de sulfato de sodio, y 0,3 partes de t-dodecil mercaptano en un autoclave fabricada en acero inoxidable que tiene un volumen de 10 litros (de aquí en adelante, abreviado como "autoclave fabricada en SUS"), y después se realizó una sustitución con gas nitrógeno, se cargaron 125 partes de 1,3-butadieno, y la temperatura se aumentó a 60 ° C.

15 A continuación, se cargó con presión una disolución acuosa en la que se disolvieron 0,3 partes de persulfato de potasio en 5 partes de agua, de forma que se inició la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se ajustó a 65°C, y cuando la presión interior alcanzó 4,5 kg/cm² (presión manométrica) después de que pasaran 12 horas, se recuperó 1,3-butadieno sin reaccionar. Posteriormente la temperatura interior se ajustó a 80°C y se mantuvo durante 1 hora, de forma que se obtuvo un látex de caucho de dieno en forma de partículas pequeñas (a-1) que tiene un diámetro de partículas promedio en masa de 80 nm, un componente sólido de 41 por ciento en masa, una velocidad de conversión de polimerización de 81%, y un peso molecular promedio en peso basado en poliestireno soluble en tolueno de 121.000.

20

(b) Fabricación de un copolímero que contiene un grupo ácido (b-1) para ampliación de caucho

25 Tras cargar 200 partes de agua, 2,0 partes de oleato de potasio, 2,5 partes de dioctil sulfosuccinato de sodio y 0,3 partes de formaldehído sulfoxilato de sodio en un reactor de vidrio que tiene un volumen de 5 litros, la temperatura se incrementó a 60°C, y desde este punto, una mezcla que contiene 85 partes de acrilato de n-butilo, 15 partes de ácido metacrílico, y 0,4 partes de hidroperóxido de cumeno se goteó continuamente durante 120 minutos. Además, se realizó la maduración durante 2 horas, de forma que se obtuvo un látex de copolímero que contiene un grupo ácido (b-1) que tiene una velocidad de conversión de polimerización de 98% y un diámetro de partículas promedio en masa de 80 nm.

(c) Fabricación de látex de caucho de dieno ampliado (i-a)

30 Mientras se removía, se añadieron 2 partes en masa del látex de copolímero que contiene un grupo ácido (b-1) en base al componente sólido a 100 partes del caucho de dieno en forma de partículas pequeñas (a-1) en base al componente sólido, y además, se removió durante 30 minutos, de forma que se obtuvo un látex de caucho de dieno (i-a) ampliado que tiene un diámetro promedio de partícula de 250 nm.

(d) Fabricación de compuesto de polimerización de caucho compuesto (I-1)

35 Tras cargar 20 partes en masa del látex de caucho de dieno ampliado (i-a) en base al componente sólido en un reactor de vidrio que tiene un volumen de 5 litros, y luego se añadieran 1,0 parte de rosinato de potasio y 150 partes de agua, se realizó la sustitución con gas nitrógeno, y la temperatura interior se incrementó a 70°C. A la mezcla así obtenida, se añadió una disolución acuosa en la que se disolvieron 0,12 partes de persulfato de potasio en 10 partes de agua, y de forma continua, se goteó durante dos horas una mezcla de monómeros que estaba formada de 79,5 partes en masa de acrilato de n-butilo, 0,33 partes en masa de metacrilato de alilo, y 0,17 partes en masa de dimetacrilato de etilenglicol y que se sustituyó con nitrógeno con antelación. Después de que el goteo se completara, la temperatura interior se aumentó a 80°C y se mantuvo durante 1 hora, de forma que se obtuvo un látex de polímero de caucho compuesto (I-1) que estaba formado por el caucho de dieno ampliado (i-a) y un polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii) y que tenía un diámetro de partículas promedio en masa de 270 nm.

40

(e) Fabricación de copolímero de injerto (A-1)

45 Después de cargar 50 partes del látex de polímero de caucho compuesto (I-1) de la base del componente sólido en un reactor de vidrio, se agregaron 140 partes de agua, y la temperatura se aumentó a 70°C. A continuación, una mezcla en la que se disolvieron con antelación 0,3 partes de peróxido de benzoilo en 50 partes de una mezcla de monómeros formada por 25% de acrilonitrilo y 75% de estireno se sustituyó con nitrógeno durante 1 hora mientras se estaba removiendo, y esta mezcla se goteó durante 3 horas al polímero de caucho compuesto (I-1) que se calentó a 70°C, de forma que se realizó la polimerización.

50

Posteriormente, después de que se completara el goteo, la temperatura interior se aumentó a 80°C, y se removió durante 1 hora, de forma que se obtuvo un copolímero de injerto (A-1) en forma de látex. Después de que una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 0,4% en un volumen de 2 veces el volumen del látex descrito anteriormente se calentó a 70°C mientras se removía, el látex se cargó en la solución acuosa descrita anteriormente. A continuación,

ES 2 755 190 T3

una vez completada la carga, la temperatura se aumentó a 95°C y se mantuvo durante 5 minutos, de forma que se obtuvo una suspensión que contiene aglomerados. Posteriormente, la suspensión se deshidrató, lavó, y secó, de forma que se obtuvo un copolímero de injerto (A-1) en forma de un polvo blanco lechoso.

<Ejemplo sintético 2: fabricación de copolímero (B-1)>

- 5 Después de cargar 150 partes de agua, 25 partes de acrilonitrilo, 75 partes de estireno, 0,15 partes de azobisisobutironitrilo, 0,3 partes de t-dodecil mercaptano, y 0,5 partes de un alcohol de polivinilo en un autoclave fabricada en SUS que tiene un volumen de 10 litros y se removieran con un agitador, se confirmó el estado de dispersión en el sistema. Posteriormente, la temperatura se aumentó a 75°C, y la polimerización se realizó durante 2 horas. A continuación, la temperatura interior se aumentó a 110°C y se mantuvo durante 25 minutos, de forma que se completó la reacción. Después de realizar el enfriamiento, se realizaron a continuación la deshidratación, el lavado y el secado, de forma que se obtuvo un copolímero (B-1) de polvo blanco.

[Ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 a 3]

<Preparación de la composición de resina>

- 15 Después de pesar 40 partes del copolímero de injerto (A-1), 60 partes del copolímero (B-1), 0,2 partes de etilen bis(estearamida) ("ALFLOW H50S" fabricado por NOF Corp.), y como óxido de metal alcalinotérreo (M), óxido de magnesio (MgO "Kyowamag 150" fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.) en una cantidad mostrada en la Tabla 1, la mezcla se realizó usando un mezclador Henschel.

Esta mezcla se fundió/amasó y se extruyó a una temperatura de cilindro de 210°C usando un extrusor de tornillo único que tenía un diámetro de tornillo de 40 mm, de forma que se formaron pellets.

- 20 Mediante el uso de los pellets de la composición de resina así obtenida, se realizaron los siguientes ensayos, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

<Ensayo de generación de gas/cantidad de adherencia>

- 25 Mediante el uso de los pellets de la composición de resina de cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos, como se muestra en la Fig. 1, se realizó moldeo por inyección en un molde 10 de forma que después de que una resina fundida inyectada fluyera en dos direcciones a lo largo de los corredores 12 y 13 a través de un canal por donde el líquido se introduce en el molde 11, los flujos de dos direcciones se inyectaron desde las puertas laterales 14 y 15 y se pusieron en contacto entre sí en el molde para formar un plano de soldadura. En este caso, se realizó una inyección corta 100 veces de forma que se colocara una resina fundida 20 en un estado no soldado en la porción central del molde 10 para formar un área de atrapamiento de gas en lugar de formar el plano de soldadura. Después de que se completara el moldeo por inyección, la cantidad de un depósito aceitoso adherido a una porción de molde expuesta 10a en una porción no soldada se pesó como la cantidad de adhesión de gas. Cuando la cantidad de adhesión de gas era inferior a 0,3 mg, ya que el moldeo continuo podía realizarse sin causar ningún problema, en el caso de que la cantidad de adhesión de gas fuera inferior a 0,3 mg, la capacidad de moldeo continuo se clasificó como "o", y en el caso de que la cantidad de adhesión de gas fuera de 0,3 mg o más, la capacidad de moldeo continuo se clasificó como "x".

<Ensayo de plata a alta temperatura>

- 40 Mediante el uso de los pellets de la composición de resina de cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos, se moldeó una pieza de ensayo con forma de mancuerna utilizada para el ensayo ISO 178 a una temperatura de cilindro de 310°C o 320°C utilizando una máquina de moldeo (J85AD-110H fabricada por JSW Ltd.), y se determinó mediante inspección visual si se generó una raya plateada o no en la pieza de ensayo así obtenida.

o: Sin generación de raya de plata

x: Generación de raya de plata

[Tabla 1]

			Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
cantidad de adición de MgO (partes)			0,01	0,1	0,2	0,3	0	0,5
cantidad de adhesión de gas (mg)			0,4	0,25	0,2	0,16	0,4	0,13
ensayo de plata a alta temperatura	temperatura de cilindro (°C)	310	o	o	o	o	o	o
		320	o	o	o	o	o	x
capacidad de moldeo continuo			x	o	o	o	x	o

Como se desprende de los resultados mostrados en la Tabla 1, la composición de resina termoplástica de la presente invención tiene una excelente capacidad de moldeo continuo y de mejora de la apariencia del artículo moldeado.

- 5 Por otro lado, el ejemplo comparativo 2 en el que no contenía óxido de magnesio y el ejemplo comparativo 1 en el que la cantidad de mezcla de óxido de magnesio era excesivamente pequeña eran inferiores en capacidad de moldeo continuo, y el ejemplo comparativo 3 en el que la cantidad de mezcla de óxido de magnesio era excesivamente grande era inferior en apariencia del artículo moldeado.

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente japonesa No. 2014-056706 presentada el 19 de marzo de 2014.

- 10 Lista de signos de referencia

10 molde

11 canal por donde se introduce el líquido

12, 13 corredor

14, 15 puerta lateral

- 15 20 resina fundida

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición de resina termoplástica que comprende de 18 a 44 partes en masa de un copolímero (A) y de 56 a 82 partes en masa de un copolímero (B) de forma que el total de los mismos es de 100 partes en masa, y que además comprende de 0,1 a 0,3 partes en masa de un óxido de metal alcalinotérreo (M) con respecto a 100 partes en masa del total del copolímero de injerto (A) y el copolímero (B),
- 10 en donde el copolímero de injerto (A) es un copolímero de injerto obtenido por copolimerización de injerto de 35 a 65 partes en masa de una mezcla de monómeros (II) que contiene de 60 a 95 por ciento en masa de un monómero de vinilo aromático y de 5 a 40 por ciento en masa de un monómero de cianuro de vinilo en presencia de 35 a 65 partes en masa de un polímero de caucho compuesto (I), estando compuesto el polímero (I) de 5 a 90 por ciento en masa de un caucho de dieno (i) y de 95 a 10 por ciento en masa de un polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii), obteniendo el caucho (i) utilizando un caucho de dieno en forma de partículas pequeñas y un copolímero que contiene un grupo ácido, teniendo el polímero (I) un diámetro de partículas promedio en masa de 180 a 500 nm, y siendo el total del polímero de caucho compuesto (I) y la mezcla de monómeros (II) de 100 partes en masa; y
- 15 el copolímero (B) es un copolímero obtenido por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene de 60 a 95 por ciento en masa de un monómero de vinilo aromático y de 5 a 40 por ciento en masa de un monómero de cianuro de vinilo.
- 20 **2.** La composición de resina termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero de caucho compuesto (I) es un polímero obtenido por polimerización de un monómero que incluye un éster de ácido acrílico en presencia del caucho de dieno (i), el éster de ácido acrílico que forma el polímero de éster de ácido acrílico reticulado (ii).
- 3.** La composición de resina termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde un componente soluble en tolueno del caucho de dieno (i) tiene un peso molecular promedio en masa basado en poliestireno de 100.000 o más.
- 25 **4.** Un artículo moldeado de resina formado moldeando la composición de resina termoplástica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

Fig.1

