

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 912 723**

51 Int. Cl.:

C08F 8/32 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)
C08F 222/40 (2006.01)
C08F 234/00 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2019** **PCT/JP2019/000201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2019** **WO19138996**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2019** **E 19738358 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2022** **EP 3738985**

54 Título: **Método para producir un copolímero a base de maleimida**

30 Prioridad:

09.01.2018 JP 2018001146

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.05.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MATSUMOTO, MASANORI;
NOGUCHI, TETSUO y
NISHINO, KOHHEI

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 912 723 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir un copolímero a base de maleimida

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención se refiere a un método para producir un copolímero basado en maleimida.

TÉCNICA ANTERIOR

10

[0002] Una resina de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resina ABS) se usa ampliamente en automóviles, electrodomésticos, equipos OA, materiales de construcción de viviendas, necesidades diarias y similares al utilizar su excelente resistencia mecánica, apariencia, resistencia química, moldeabilidad y similares. Para aplicaciones que requieren resistencia al calor, como materiales interiores para automóviles, también se usa una resina ABS que contiene copolímeros basados en maleimida como material que imparte resistencia al calor (véanse, por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2).

15

20

[0003] La resina ABS que contiene los copolímeros basados en maleimida tiene la desventaja de que tiene poca resistencia química. Para solucionar el inconveniente, se ha propuesto un copolímero obtenido por copolimerización de monómeros de cianuro de vinilo con los copolímeros a base de maleimida (véanse, por ejemplo, los Documentos de Patente 3 y 4). El copolímero basado en maleimida obtenido mediante la copolimerización con los monómeros de cianuro de vinilo tiene la desventaja de que tiende a tener un tono amarillo, una apariencia de color natural deficiente y una capacidad de coloración deficiente.

25

El Documento de Patente 5 describe la preparación de un copolímero de tipo vinilo resistente al calor.
El Documento de Patente 6 describe la preparación de un copolímero de estireno-maleimida peletizado.
Los Documentos de Patente 7, 8 y 9 describen otros copolímeros.
Los Documentos de Patente 10 y 11 describen la preparación de copolímeros de estireno-acrilonitrilo-maleimida.

30

DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

[0004]

35

Documento de Patente 1: JP H57-098536 A
Documento de Patente 2: JP H57-125242 A
Documento de Patente 3: JP 2004-339280 A
Documento de Patente 4: JP 2007-009228 A
Documento de Patente 5: JP 2015 145479 A
Documento de Patente 6: WO 2011/018993 A1
Documento de Patente 7: EP 2 388 282 A1
Documento de Patente 8: JP 2016 014794 A
Documento de Patente 9: JP H09 221522 A
Documento de Patente 10: JP S5819316 A
Documento de Patente 11: JP S57159820 A

40

45

RESUMEN DE LA INVENCION

PROBLEMAS A RESOLVER CON LA INVENCION

50

[0005] La presente invención proporciona un método para obtener un copolímero a base de maleimida a partir del cual se puede obtener una composición de resina que tiene un excelente equilibrio de tonalidad, resistencia química, resistencia al calor, resistencia al impacto y fluidez. Además, se proporciona una composición de resina que tiene un excelente equilibrio de propiedades físicas, como el matiz, la resistencia química, la resistencia al calor, la resistencia al impacto y la fluidez, obtenida mezclando un copolímero basado en maleimida con una o más resinas seleccionadas de una resina ABS, una resina de copolímero de caucho a base de acrilonitrilo-estireno-acrilato (resina ASA), una resina de copolímero de caucho-estireno a base de acrilonitrilo-etileno propileno (resina AES) y una resina de copolímero de estireno-acrilonitrilo (resina SAN).

55

60

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

[0006] De acuerdo con las reivindicaciones, se describe un método para producir el copolímero basado en maleimida, que incluye un paso de polimerización inicial, un paso de polimerización intermedia, un paso de polimerización final y un paso de imidización,

65

en donde en el primer paso de polimerización, se agregará una cantidad total de monómeros de cianuro de vinilo, 10 a 90 % por la masa de la cantidad total de monómeros vinílicos aromáticos que se van a agregar, y del 0 al

30 % en masa de la cantidad total de monómeros de anhídrido dicarboxílico insaturado que se van a agregar se mezclan para iniciar la copolimerización, en el paso de polimerización intermedio, del 50 al 90 % en masa de la cantidad restante de los monómeros vinílicos aromáticos utilizados en el paso de polimerización inicial y la cantidad restante de los monómeros de anhídrido dicarboxílico insaturado utilizados en el paso de polimerización inicial se agregan cada uno por separado o continuamente a la mezcla para continuar la copolimerización, en el paso final de polimerización, la cantidad restante de los monómeros vinílicos aromáticos utilizados en el paso inicial de polimerización y el paso medio de polimerización se agregan a la mezcla para obtener copolímeros de anhídrido dicarboxílico insaturado de cianuro de vinilo-vinilo aromático, y en el paso de imidización, los copolímeros de anhídrido dicarboxílico insaturado de cianuro de vinilo-vinilo aromático obtenidos son imidizados con amoníaco o amina primaria para obtener los copolímeros a base de maleimida.

[0007] El copolímero basado en maleimida obtenido mediante el método reivindicado comprende del 40 al 60 % en masa de unidades de monómero de vinilo aromático, del 5 al 20 % en masa de unidades de monómero de cianuro de vinilo y del 35 al 50 % en masa de unidades monoméricas basadas en maleimida.

en las que una solución de tetrahidrofurano que contiene 4 % en masa de los copolímeros tiene una transmitancia del 90 % o más para la luz que tiene una longitud de onda de 450 nm a una longitud de camino óptico de 10 mm, y la cantidad de monómeros basados en maleimida residual contenidos en el copolímero de maleimida es inferior a 300 ppm.

[0008] Además, se describe una composición de resina, incluyendo dicha composición de resina del 5 al 40 % en masa de los copolímeros basados en maleimida obtenidos mediante el método según se reivindica y del 60 al 95 % en masa de una o más resinas seleccionadas de una resina de ABS, una resina ASA, una resina AES y una resina SAN.

[0009] Además, se describe un artículo moldeado por inyección en donde se usa la composición de resina.

[0010] El artículo moldeado por inyección se puede utilizar como miembro interior o miembro exterior de un automóvil.

EFFECTOS DE LA INVENCION

[0011] La presente invención de acuerdo con las reivindicaciones proporciona un método para producir el copolímero basado en maleimida a partir del cual se puede obtener una composición de resina que tiene un excelente equilibrio de tono, resistencia química, resistencia al calor, resistencia al impacto y fluidez.

[0012] Además, se describe una composición de resina que tiene un excelente equilibrio de las propiedades físicas tales como el matiz, la resistencia química, la resistencia al calor, la resistencia al impacto y la fluidez, obtenida al mezclar los copolímeros a base de maleimida con una o más resinas seleccionadas de la resina ABS, resina ASA, resina AES y resina SAN.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

<Explicación de términos>

[0013] En la presente solicitud, la expresión "A a B" significa A o más y B o menos.

[0014] El copolímero basado en maleimida obtenido mediante el método de la presente invención se obtiene mediante la copolimerización de monómeros vinílicos aromáticos, monómeros de cianuro de vinilo y monómeros de maleimida.

[0015] El monómero vinílico aromático utilizado para obtener el copolímero basado en maleimida es para mejorar el tono de una composición de resina obtenida mezclando con los copolímeros basados en maleimida. El monómero de vinilo aromático incluye estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, p-terc-butilestireno, α-metilestireno y α-metil-p-metilestireno. Entre ellos, se prefiere el estireno debido a su mayor efecto de mejora del tono. Solo se puede usar un tipo de monómeros a base de estireno, o se pueden usar dos o más tipos de monómeros a base de estireno en combinación.

[0016] La cantidad de unidades de monómero de vinilo aromático contenidas en el copolímero basado en maleimida es del 40 al 60 % en masa, preferiblemente del 45 al 55 % en masa. Si la cantidad de unidades de monómero de vinilo aromático es inferior al 40 % en masa, la composición de resina tiene una tonalidad amarilla, y si es superior al 60 % en masa, la resistencia al calor de la composición de resina disminuye.

[0017] El monómero de cianuro de vinilo utilizado para obtener los copolímeros a base de maleimida es para mejorar la resistencia química de la composición de resina. El monómero de cianuro de vinilo incluye acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, fumaronitrilo. Entre ellos, se prefiere el acrilonitrilo debido a su mayor efecto de mejora de la resistencia química. Solo se puede usar un tipo de monómeros basados en acrilonitrilo, o se pueden usar dos o más tipos de

monómeros basados en acrilonitrilo en combinación.

[0018] La cantidad de unidades de monómero de cianuro de vinilo contenidas en el copolímero basado en maleimida es de 5 a 20 % en masa, preferiblemente de 7 a 15 % en masa. Si la cantidad de unidades de monómero de cianuro de vinilo es inferior al 5 % en masa, no se puede exhibir el efecto de mejorar la resistencia química de la composición de resina, y si es más del 20 % en masa, la composición de resina tiene un tono amarillo.

[0019] El monómero de maleimida usado para obtener los copolímeros a base de maleimida se usa para mejorar la resistencia al calor de la composición de resina. El monómero de maleimida incluye N-alquilmaleimida tal como N-metilmaleimida, N-butilmaleimida y N-ciclohexilmaleimida, N-fenilmaleimida, N-clorofenilmaleimida, N-metilfenilmaleimida, N-metoxifenilmaleimida y N-tribromofenilmaleimida. Entre ellos, se prefiere la N-fenilmaleimida debido a su mayor efecto de mejora de la resistencia al calor. Solo se puede usar un tipo de monómeros de maleimida, se pueden usar dos o más tipos de monómeros de maleimida en combinación.

[0020] La cantidad de unidades monoméricas de maleimida contenidas en el copolímero basado en maleimida es del 35 al 50 % en masa, preferiblemente del 37 al 45 % en masa. Si la cantidad de unidades de monómero de maleimida es inferior al 35 % en masa, no se puede mostrar el efecto de mejorar la resistencia al calor de la composición de resina, y si es superior al 50 % en masa, disminuye la resistencia al impacto de la composición de resina. El contenido de cada unidad de monómero contenida en el copolímero basado en maleimida es un valor medido por el método C-13 RMN bajo las siguientes condiciones de medición.

Nombre del aparato:	FT-NMR AVANCE3 00 (fabricado por BRUKER)
Disolvente:	Cloroformo deuterado
Concentración:	14 % en masa
Temperatura:	25 °C
Número de escaneos:	10.000 veces

[0021] Una solución de tetrahidrofurano que contiene 4 % en masa del copolímero tiene una transmitancia del 90 % o más para la luz que tiene una longitud de onda de 450 nm con una longitud de camino óptico de 10 mm. Si la transmitancia es inferior al 90 %, se deteriora el tono de la composición de resina obtenida mezclando con una o más resinas seleccionadas entre resina ABS, resina ASA, resina AES y resina SAN. La transmitancia es preferentemente del 92 % o más. La transmitancia es un valor obtenido midiendo una solución ajustada al 4 % en masa del copolímero a base de maleimida en el tetrahidrofurano en la célula cuadrada de cuarzo que tiene un camino óptico de medición de 10 mm, utilizando un espectrofotómetro V-670ST (fabricado por JASCO Corporación).

[0022] La cantidad de monómeros basados en maleimida residuales contenidos en el copolímero basado en maleimida es inferior a 300 ppm, preferiblemente inferior a 200 ppm. Si la cantidad de monómeros basados en maleimida residuales es de 300 ppm o más, el copolímero basado en maleimida obtenido tiene una tonalidad amarilla. La cantidad de monómeros basados en maleimida residuales es un valor medido en las siguientes condiciones.

Nombre del aparato:	Cromatógrafo de gases GC-2010 (fabricado por Shimadzu Corporation)
Columna:	Columna capilar DB-5ms (fabricada por Agilent Technology Co., Ltd.)
Temperatura:	Temperatura de entrada de 280 °C, temperatura del detector de 280 °C
	Realice un análisis de aumento de temperatura a una temperatura de columna de 80 °C (inicial).
(Condiciones de análisis de aumento de temperatura)	80 °C: constante durante 12 minutos
	80-280 °C: 10 min a 20 °C/min
	280 °C: constante durante 10 minutos
Detector:	FID

[0023] Procedimiento: Se disuelven 0,5 g de una muestra en 5 ml de una solución de 1,2-dicloroetano (0,014 g/L) que contiene undecano (patrón interno). A continuación, se añaden 5 ml de n-hexano y se agitan durante 10 a 15 minutos con un agitador para precipitar los polímeros. Con los polímeros precipitados, solo se inyecta el sobrenadante en el cromatógrafo de gases. Se calcula un valor cuantitativo a partir del área del pico de los monómeros basados en maleimida obtenidos utilizando un coeficiente obtenido a partir de una sustancia estándar interna.

[0024] El copolímero basado en maleimida se puede copolimerizar con un monómero copolimerizable distinto del monómero de vinilo aromático, el monómero de cianuro de vinilo y el monómero de maleimida siempre que no se perjudiquen los efectos de la presente invención. El monómero copolimerizable con el copolímero basado en maleimida incluye un monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado tal como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y anhídrido aconítico; un monómero de acrilato tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo; un monómero de metacrilato tal como metacrilato de metilo y metacrilato de etilo; un monómero carboxílico de vinilo tal como ácido acrílico y ácido metacrílico; amida acrílica; y amida metacrílica. Solo se puede usar un tipo de monómeros copolimerizables con el copolímero basado en maleimida, o se pueden usar en combinación dos o más tipos de monómeros copolimerizables con el copolímero basado en maleimida.

[0025] El monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado es preferible como monómero copolimerizable con el

copolímero basado en maleimida. Si el contenido de unidades de ácido dicarboxílico insaturado es del 0,5 % en masa o más, la unidad de ácido dicarboxílico insaturado es preferible porque reacciona con resinas que tienen un grupo amino o un grupo alcohol terminal para exhibir un efecto como compatibilizador. Si el contenido de unidades monoméricas de anhídrido dicarboxílico insaturado es del 10 % en masa o menos, es preferible porque la estabilidad térmica es excelente. Si el contenido de la unidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado es del 5 % en masa o menos, es más preferible porque la estabilidad térmica es más excelente.

[0026] La temperatura de transición vítrea del copolímero basado en maleimida es preferiblemente de 165 °C a 200 °C, más preferiblemente de 170 °C a 200 °C, para mejorar de manera eficiente la resistencia al calor de la resina que se va a mezclar, como la resina ABS y resina ASA. La temperatura de transición vítrea se refiere a una temperatura de inicio de transición vítrea extrapolada (Tig) del copolímero basado en maleimida medida por el siguiente aparato y condiciones de medición de acuerdo con JIS K-7121.

Nombre del aparato: Calorímetro diferencial de barrido Robot DSC6200 (fabricado por Seiko Instruments Inc.)
Tasa de aumento de temperatura: 10 °C/min

[0027] Para aumentar la temperatura de transición vítrea del copolímero basado en maleimida, se puede aumentar el contenido de unidades de monómero de maleimida, o se puede copolimerizar con un monómero que tenga una temperatura de transición vítrea más alta.

[0028] Los ejemplos del modo de polimerización del copolímero basado en maleimida incluyen polimerización en solución y polimerización en masa. Se prefiere la polimerización en solución desde el punto de vista de que se puede obtener un copolímero basado en maleimida que tiene una composición de copolímero uniforme realizando la polimerización mientras se agregan de forma separada o continua los monómeros a copolimerizar. El disolvente para la polimerización en solución es preferiblemente no polimerizable desde el punto de vista de que es poco probable que se formen subproductos y los efectos adversos son pequeños. El disolvente incluye cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y acetofenona; éter tal como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; hidrocarburo aromático como benceno, tolueno, xileno y clorobenceno; N,N-dimetilformamida; dimetilsulfóxido; N-metil-2-pirrolidona. Se prefieren la metiletilcetona y la metilisobutilcetona desde el punto de vista de que el disolvente se puede eliminar fácilmente durante la desgasificación y recuperación de los copolímeros basados en maleimida. Cualquiera de un sistema de polimerización continua, un sistema por lotes (sistema por lotes) y un sistema semi-continuo se puede aplicar al proceso de polimerización.

[0029] El método para polimerizar el copolímero basado en maleimida es preferiblemente un método para obtener el copolímero por polimerización por radicales, donde la temperatura de polimerización está preferiblemente en el intervalo de 80 a 150 °C, pero no se limita particularmente a eso. Un iniciador de polimerización a utilizar puede incluir un compuesto azo bien conocido como azobisisobutironitrilo, azobisciclohexanocarbonitrilo, azobismetilpropionitrilo y azobismetilbutironitrilo; y un peróxido orgánico bien conocido tal como 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, peróxido de benzoilo, t-butilperoxibenzoato, 1,1-bis (t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, t-butilperoxiisopropil monocarbonato, t-butilperoxi-2-etilhexanoato, peróxido de di-tbutilo, peróxido de dicumilo, etil-3,3-di-(t-butilperoxi)butirato, pero sin limitación particular a los mismos. Solo se puede usar un tipo de iniciadores, o se pueden usar dos o más tipos de iniciadores en combinación. Desde el punto de vista de controlar la velocidad de reacción de la polimerización y la velocidad de polimerización, es preferible usar el compuesto azoico o el peróxido orgánico que tiene una vida media de 10 horas entre 70 y 120 °C. La cantidad de iniciadores de polimerización a usar es preferiblemente de 0,1 a 1,5 partes en masa, más preferiblemente de 0,1 a 1,0 partes en masa, basado en 100 partes en masa de todos los monómeros usados para la polimerización, pero sin limitarse particularmente a ellos. Es preferible que la cantidad de iniciadores de polimerización a utilizar sea de 0,1 partes en masa o más, porque la velocidad de polimerización llega a ser suficiente. Cuando la cantidad de iniciadores de polimerización a utilizar es de 1,5 partes en masa o menos, la velocidad de polimerización se puede suprimir, de forma que la reacción se puede controlar fácilmente y el peso molecular objetivo se puede obtener fácilmente.

[0030] Se puede usar un agente de transferencia de cadena para producir el copolímero basado en maleimida. Los ejemplos de los agentes de transferencia de cadena a utilizar incluyen n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano, dímero de α -metilestireno, tioglicolato de etilo, limoneno, terpinoleno, pero sin limitación particular a los mismos. La cantidad de agentes de transferencia de cadena a utilizar es preferentemente de 0,01 a 0,8 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 0,5 partes en masa, en base a 100 partes en masa de todos los monómeros utilizados para la polimerización, siempre que se pueda alcanzar el peso molecular objetivo, pero sin limitarse particularmente al mismo. Cuando la cantidad de agentes de transferencia de cadena a utilizar es de 0,01 a 0,8 partes en masa, el peso molecular objetivo puede obtenerse fácilmente.

[0031] El copolímero basado en maleimida obtenido mediante el método de la presente invención se obtiene copolimerizando los monómeros de vinilo aromático, los monómeros de cianuro de vinilo y los monómeros de anhídrido dicarboxílico insaturados mencionados anteriormente, y luego imidizando las unidades de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado en el copolímero con amoníaco o amina primaria para convertirlos en unidades monoméricas de maleimida (un método posterior a la imidización). Al usar el método de posimidización, se reduce la cantidad de monómeros residuales basados en maleimida en el copolímero.

[0032] La amina primaria incluye: alquilamina como metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, nbutilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-octilamina, ciclohexilamina y decilamina; y amina aromática tal como alquilamina sustituida con cloro o bromo, anilina, naftilamina de toluidina, entre las que se prefieren la anilina y la ciclohexilamina. Solo se puede usar un tipo de aminas primarias, o se pueden usar dos o más tipos de aminas primarias en combinación. La cantidad de aminas primarias a añadir es preferiblemente de 0,7 a 1,1 equivalentes molares, más preferiblemente de 0,85 a 1,05 equivalentes molares, basada en la unidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado, pero sin limitación particular a la misma. Es preferible que la cantidad de aminas primarias a añadir sea de 0,7 equivalentes molares o más basado en la unidad monomérica de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado en el copolímero basado en maleimida, porque se mejora la estabilidad térmica de la composición de resina obtenida. También es preferible que la cantidad de aminas primarias a añadir sea 1,1 equivalente molar o menos, porque se reduce la cantidad restante de aminas primarias en el copolímero basado en maleimida.

[0033] Se puede usar un catalizador para mejorar una reacción de cierre del anillo de deshidratación en la reacción del amoníaco o la amina primaria con la unidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado, en particular, la reacción para convertir la unidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado en la unidad de monómero de maleimida, según sea necesario. El catalizador incluye amina terciaria tal como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina y N,N-dietilanilina, pero no se limita particularmente a los mismos. La cantidad de aminas terciarias a añadir es preferiblemente 0,01 equivalentes molares o más basada en la unidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado, pero no se limita particularmente a la misma. La temperatura de la reacción de imidización en la presente invención es preferentemente de 100 a 250 °C, más preferentemente de 120 a 200 °C. Desde el punto de vista de la productividad, es preferible que la temperatura de la reacción de imidización sea de 100 °C o superior porque la velocidad de reacción se vuelve suficientemente alta. Es preferible que la temperatura de la reacción de imidización sea de 250 °C o inferior, porque puede suprimirse una disminución de las propiedades físicas debida al deterioro térmico del copolímero basado en maleimida.

[0034] En el método de post-imidización para la obtención del copolímero a base de maleimida, también es posible llevar a cabo la polimerización en el paso inicial de la polimerización, utilizando la cantidad total de los monómeros vinílicos aromáticos, monómeros de cianuro de vinilo y monómeros de anhídrido dicarboxílicos insaturados a añadir. Sin embargo, el monómero de vinilo aromático y el monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado tienen una fuerte tendencia a copolimerizarse entre sí. Por lo tanto, el monómero de vinilo aromático y el monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado se consumen en el paso inicial de la polimerización, y se puede generar fácilmente un copolímero que tiene una gran cantidad de unidades de monómero de cianuro de vinilo en el paso tardío de la polimerización. Como resultado, el tono del copolímero basado en maleimida obtenido puede deteriorarse y/o la propiedad física de la composición de resina obtenida puede ser desfavorable debido a la amplia distribución de la composición y la falta de compatibilidad en el momento de la mezcla con el resina ABS o similar. Por lo tanto, para obtener un copolímero basado en maleimida (uniforme) que tenga un tono favorable y una distribución de composición estrecha, se usa un método de producción que tiene los siguientes pasos.

[0035] Paso de polimerización inicial: se agregará una cantidad total de monómeros de cianuro de vinilo, 10 a 90 % en masa de una cantidad total de monómeros de vinilo aromáticos a agregar, y 0 a 30 % en masa de una cantidad total de los monómeros de anhídrido dicarboxílico insaturados que se van a añadir se mezclan para iniciar la copolimerización.

[0036] Paso de polimerización media: del 50 al 90 % en masa de la cantidad restante de los monómeros basados en vinilo aromático utilizados en el paso de polimerización inicial, y la cantidad restante de los monómeros de anhídrido dicarboxílico insaturados utilizados en el paso de polimerización inicial son cada uno por separado o añadido continuamente a la mezcla para continuar la copolimerización.

[0037] Paso de polimerización final: la cantidad restante de los monómeros vinílicos aromáticos usados en el paso de polimerización inicial y el paso de polimerización intermedia se añade a la mezcla para obtener copolímeros de anhídrido dicarboxílico insaturado de cianuro de vinilo-vinilo aromático.

[0038] Paso de imidación: El copolímero de anhídrido dicarboxílico insaturado de cianuro de vinilo-vinilo aromático obtenido se imidiza con amoníaco o amina primaria para obtener los copolímeros basados en maleimida.

[0039] Como un medio (medio de desvolatilización) para eliminar componentes volátiles tales como un solvente usado para la polimerización en solución y monómeros sin reaccionar de una solución después de la polimerización en solución del copolímero basado en maleimida o después de la post-imidización, un medio bien conocido como un tanque de desvolatilización al vacío con calentador y una extrusora de desvolatilización con ventilación. En un paso de granulación, los copolímeros a base de maleimida desvolatilizados en estado fundido se pueden extruir en un copolímero en forma de hebra desde un troquel poroso y luego procesarse en forma de gránulos mediante un método de corte en frío, un método de corte con aire caliente o un método de corte en caliente bajo el agua.

[0040] Los copolímeros basados en maleimida obtenidos se pueden usar como agente que imparte resistencia al calor para una composición de resina obtenida mezclando con diversas resinas. La resina incluye la resina ABS, la resina ASA, la resina AES y la resina SAN, pero no se limita particularmente a las mismas. Dado que estas resinas tienen una excelente compatibilidad con el copolímero basado en maleimida, se puede impartir una alta resistencia al calor a la composición

de resina obtenida. La relación de mezcla del copolímero a base de maleimida y la resina es preferiblemente del 5 al 40 % en masa del copolímero a base de maleimida y del 60 al 95 % en masa de uno o más seleccionados del grupo que consiste en resina ABS, resina ASA, resina AES y resina SAN, más preferiblemente 10 a 30 % en masa del copolímero basado en maleimida y 70 a 90 % en masa de una o más resinas seleccionadas del grupo formado por resina ABS, resina ASA, resina AES y resina SAN.

[0041] Cuando la relación de mezcla del copolímero basado en maleimida está en este intervalo, se obtiene el efecto de mejorar la resistencia al calor de la composición de resina y no se reducen la resistencia química y el tono de la composición de resina.

[0042] Como técnica para mezclar el copolímero basado en maleimida con una o más resinas, se puede usar una técnica de mezcla en estado fundido bien conocida, pero no se limita particularmente a ella. Un aparato de mezcla en estado fundido adecuado incluye: una extrusora de tornillo tal como una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo co-rotatorio de engrane total, una extrusora de doble tornillo de diferente dirección de engrane total y una extrusora de doble tornillo de engrane parcial o nulo; un mezclador de Banbury; una co-amasadora; y rodillo mezclador.

[0043] En la mezcla del copolímero a base de maleimida con una o más resinas, un estabilizador, un absorbente ultravioleta, un retardante de llama, un plastificante, un lubricante, una fibra de vidrio, una carga inorgánica, un agente colorante, un agente antiestático, y similares se pueden agregar más.

[0044] Para obtener un artículo moldeado a partir de la composición de resina, se pueden utilizar técnicas de moldeo bien conocidas tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo en lámina y moldeo en prensa. La composición de resina obtenida por el método de la presente invención es particularmente excelente en cuanto a resistencia al calor y se puede usar particularmente adecuadamente como material para moldeo por inyección que se somete a alta temperatura y alta presión durante el moldeo.

[0045] El artículo moldeado obtenido por moldeo de la composición de resina se puede utilizar adecuadamente para un miembro interior o un miembro exterior de un automóvil.

EJEMPLOS

[0046] A continuación, se describirán contenidos detallados usando ejemplos, pero el método de acuerdo con las reivindicaciones no se limita a los siguientes ejemplos.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-1)>

[0047] 22 partes en masa de estireno, 13 partes en masa de acrilonitrilo, 4 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 12 partes en masa de metiletilcetona se agregaron en un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, 28 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 25 partes en masa de anhídrido maleico y 0,22 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 75 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 7 horas. Una vez completada la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 8 partes en masa de estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 26 partes en masa de anilina y 0,5 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-1 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis del copolímero A-1 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-2)>

[0048] 20 partes en masa de estireno, 8 partes en masa de acrilonitrilo, 4 partes en masa de N-fenilmaleimida, 0,1 partes en masa de 2,4-difenilo-4-metil-1-penteno, 16 partes en masa de metiletilcetona se agregaron a un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, se prepararon 23 partes en masa de estireno y una solución disolviendo 38 partes en masa de N-fenilmaleimida y 0,2 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 152 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 7 horas. Después de completar la adición de N-fenilmaleimida, se añadieron continuamente 7 partes en masa de estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. Una vez completada la reacción, la solución de polimerización se añadió a la extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-2 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis del copolímero A-2 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-3)>

[0049] 17 partes en masa de estireno, 22 partes en masa de acrilonitrilo, 5 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 20 partes en masa de metiletilcetona se agregaron en aproximadamente 120 litros de autoclave equipado con un agitador, y luego se calienta a 92 °C durante 40 minutos mientras se agita después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, 28 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 20 partes en masa de anhídrido maleico y 0,25 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 80 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 7 horas. Una vez completada la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 8 partes en masa del estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 22 partes en masa de anilina y 0,4 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-3 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis del copolímero A-3 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-4)>

[0050] 13 partes en masa de estireno, 11 partes en masa de acrilonitrilo, 6 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 18 partes en masa de metiletilcetona se agregaron en un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, 31 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 30 partes en masa de anhídrido maleico y 0,2 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 90 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 7 horas. Después de completar la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 9 partes en masa del estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 32 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-4 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis del copolímero A-4 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-5)>

[0051] 45 partes en masa de estireno, 8 partes en masa de acrilonitrilo, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, Se añadieron 16 partes en masa de metiletilcetona a un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, 18 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 24 partes en masa de anhídrido maleico y 0,3 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 96 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 7 horas. Una vez completada la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 5 partes en masa del estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 21 partes en masa de anilina y 0,4 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-5 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis del copolímero A-5 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-6)>

[0052] 22 partes en masa de estireno, 13 partes en masa de acrilonitrilo, 4 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, Se agregaron 12 partes en masa de metiletilcetona en un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, 32 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 25 partes en masa de anhídrido maleico y 0,22 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 75 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 8 horas. Una vez completada la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 4 partes en masa del estireno durante 1 hora. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 26 partes en masa de anilina y 0,5 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-6 basado en maleimida en forma de gránulos. La tabla 1 muestra

los resultados del análisis del copolímero A-6 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-7)>

5 **[0053]** 59,7 partes en masa de estireno, 3,8 partes en masa de acrilonitrilo, 0,05 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 18 partes en masa de metilisobutilcetona se añadieron a un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 90 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantenía la temperatura a 90 °C después del aumento de temperatura, se añadió continuamente una solución preparada disolviendo 36,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 120 partes en masa de metilisobutilcetona más de 4 horas. Después de completar la adición del anhídrido maleico, la temperatura se elevó a 110 °C. La reacción se llevó a cabo durante 2 horas. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 32,7 partes en masa de anilina y 0,5 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 155 °C durante 4 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-7 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis del copolímero A-7 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-8)>

20 **[0054]** 25,1 partes en masa de estireno, 14,9 partes en masa de acrilonitrilo, 0,05 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 18 partes en masa de metilisobutilcetona se añadieron a un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentaron a 90 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 90 °C después del aumento de temperatura, 25 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 35 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 120 partes en masa de metilisobutilcetona se añadieron continuamente durante 4 horas. Después de completar la adición del anhídrido maleico, la temperatura se elevó a 110 °C. La reacción se llevó a cabo durante 2 horas. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 31,9 partes en masa de anilina y 0,5 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 155 °C durante 4 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-8 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis del copolímero A-8 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-9)>

35 **[0055]** 65 partes en masa de estireno, 8 partes en masa de acrilonitrilo, 2 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 10 partes en masa de metiletilcetona se agregaron en un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, 7 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 16 partes en masa de anhídrido maleico y 0,3 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 80 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 7 horas. Una vez completada la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 2 partes en masa de estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 16 partes en masa de anilina y 0,3 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-9 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis del copolímero A-9 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-10)>

55 **[0056]** 14 partes en masa de estireno, 28 partes en masa de acrilonitrilo, 3 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 12 partes en masa de metiletilcetona se agregaron en un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, 25 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 23 partes en masa de anhídrido maleico y 0,4 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 92 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 7 horas. Una vez completada la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 7 partes en masa de estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Después de completarse la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 23 partes en masa de anilina y 0,4 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-10 basado en maleimida en forma de gránulos.

La Tabla 2 muestra los resultados del análisis del copolímero A-10 basado en maleimida obtenido.

<Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-11)>

5 **[0057]** 2 partes en masa de estireno, 10 partes en masa de acrilonitrilo, 5 partes en masa de anhídrido maleico, 0,1 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 15 partes en masa de metiletilcetona se agregaron en un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92 °C durante 40 minutos mientras se agitaba después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Mientras se mantiene la temperatura a 92 °C después del aumento de temperatura, 35 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 38 partes en masa de anhídrido maleico y 0,4 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 114 partes en masa de metiletilcetona se añadieron continuamente durante 7 horas. Una vez completada la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 10 partes en masa del estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 38 partes en masa de anilina y 0,7 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-11 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis del copolímero A-11 basado en maleimida obtenido.

20 <Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-12)>

[0058] 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 metiletilcetona se añadieron a un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador y luego se calentó a 92°C después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Se añadió continuamente durante 7 horas una solución preparada disolviendo 28 partes en masa de anhídrido maleico y 0,18 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 100 partes en masa de metiletilcetona. Después de la adición, se añadieron adicionalmente 0,03 partes en masa del t-butilperoxi-2-etilhexanoato. Después de la adición de t-butilperoxi-2-etilhexanoato, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 32 partes en masa de anilina y 0,6 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-12 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis del copolímero A-12 basado en maleimida obtenido.

35 <Ejemplo de producción de copolímero basado en maleimida (A-13)>

[0059] 40 partes en masa de estireno, 16 partes en masa de acrilonitrilo, 5 partes en masa de anhídrido maleico, 0,2 partes en masa de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 20 partes en masa de metiletilcetona se añadieron a un autoclave de aproximadamente 120 litros equipado con un agitador, y luego se calentó a 92 °C después de reemplazar una fase gaseosa en el autoclave con gas nitrógeno. Se añadieron continuamente durante 7 horas 18 partes en masa de estireno y una solución preparada disolviendo 16 partes en masa de anhídrido maleico y 0,3 partes en masa de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 80 partes en masa de metiletilcetona. Una vez completada la adición del anhídrido maleico, se añadieron continuamente 5 partes en masa del estireno durante 2 horas. Después de la adición del estireno, la temperatura se elevó a 120 °C. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora. Una vez completada la reacción, se completó la polimerización. A continuación, se añadieron a la solución de polimerización 19 partes en masa de anilina y 0,4 partes en masa de trietilamina. Después de la adición, la reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la solución de reacción de imidización se añadió a una extrusora de tornillo de tipo ventilación. Los componentes volátiles se eliminaron para obtener un copolímero A-13 basado en maleimida en forma de gránulos. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis del copolímero A-13 basado en maleimida obtenido.

Tabla 1

			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Unidad de estructura	Unidad de monómero vinílico aromático	% por masa	47,2	51,0	45,2	42,0	56,3	47,3
	Unidad de monómero de cianuro vinílico	% por masa	10,2	8,0	17,5	7,9	6,5	10,3
	Unidad de monómero de maleimida	% por masa	41,2	41,0	36,0	48,6	35,9	41,0
	Unidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado	% por masa	1,4	-	1,3	1,5	1,3	1,4
Transmitancia a 450 nm		%	93	93	91	90	94	91
Temperatura de transición de vidrio		°C	175	173	167	195	166	175
Cantidad de monómero de maleimida residual		ppm	150	180	120	260	120	250

Tabla 2

			Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7
			A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
Unidad de estructura	Unidad de monómero vinílico aromático	% por masa	47,3	39,8	65,6	38,9	37,3	51,1	53,6
	Unidad de monómero de cianuro vinílico	% por masa	3,0	11,9	7,1	22,9	7,3	-	14,2
	Unidad de monómero de maleimida	% por masa	48,0	47,2	26,4	36,9	53,7	48,1	31,2
	Unidad de monómero de anhídrido dicarboxílico insaturado	% por masa	1,7	1,1	0,9	1,3	1,7	0,8	1,0
Transmitancia a 450 nm		%	89	82	94	79	85	95	92
Temperatura de transición de vidrio		°C	164	142	140	160	183	188	149
Cantidad de monómero de maleimida residual		ppm	210	230	150	190	450	170	170

Análisis de composición

25 **[0060]** Los copolímeros basados en maleimida se midieron mediante el método C-13 RMN bajo las siguientes condiciones de medición.

Nombre del aparato: FT-RMN AVANCE3 00 (fabricado por BRUKER)
 Disolvente: Cloroformo deuterado
 30 Concentración: 14 % en masa
 Temperatura: 27 °C
 Número de escaneos: 8000 veces

Transmitancia a 450 nm

35 **[0061]** Se disolvió cada copolímero basado en maleimida en tetrahidrofurano para preparar una solución de tetrahidrofurano que contenía 4 % en masa del copolímero. Después de llenar cada solución en una célula cuadrada de cuarzo con una longitud de camino óptico de medición de 10 mm, se midió la transmitancia de cada solución usando un espectrofotómetro V-670ST (fabricado por JASCO Corporation).

Temperatura de transición vítrea

40 **[0062]** Se midió una temperatura de inicio de transición vítrea extrapolada (Tig) de cada copolímero basado en maleimida de acuerdo con JIS K-7121 usando el siguiente aparato y condiciones de medición.

45 Nombre del aparato: Robot DSC6200 (fabricado por Seiko Instruments Inc.)
 Tasa de calentamiento: 10 °C/min

Cantidad de monómero de maleimida residual

50 **[0063]** Procedimiento: 0,5 g de una muestra se disuelven en 5 ml de una solución de 1,2-dicloroetano (0,014 g/L) que contiene undecano (patrón interno). A continuación, se añaden 5 ml de n-hexano y se agitan durante 10 a 15 minutos con un agitador para precipitar los polímeros. Con el polímero precipitado, solo se inyecta el sobrenadante en el cromatógrafo de gases. Se calculó un valor cuantitativo a partir del área del pico del monómero basado en maleimida obtenido utilizando un coeficiente obtenido a partir de una sustancia estándar interna.

Nombre del aparato: Cromatógrafo de gases GC-2010 (fabricado por Shimadzu Corporation)
 Columna: Columna capilar DB-5ms (fabricada por Agilent Technology Co., Ltd.)
 Temperatura: Temperatura de entrada de 280 °C, temperatura del detector de 280 °C
 60 Realice un análisis de aumento de temperatura a una temperatura de columna de 80 °C (inicial).
 (Condiciones de análisis de aumento de temperatura) 80 °C: constante durante 12 minutos
 80-280 °C: 10 min a 20 °C/min
 280 °C: constante durante 10 minutos

Detector: FID

Composición de resina

[0064] Ejemplos 7 a 14 (Examen 7 a 14) y Ejemplos comparativos 8 a 16 (Examen comparativo 8 a 16) (mezcla de copolímero basado en maleimida y resina ABS).

- 5 **[0065]** Cada uno de los copolímeros basados en maleimida A-1 a A-13 se mezcló con una resina ABS GR-3000 comercialmente disponible (fabricada por Denka Corporation) en la relación de mezcla (% en masa) que se muestra en las Tablas 3 y 4. Después de la mezcla, la mezcla se extruyó y se peletizó utilizando una extrusora de doble husillo TEM-35B (fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.) en las condiciones que se muestran en las Tablas 3 y 4. Utilizando los
- 10 gránulos, se prepararon piezas de prueba mediante una máquina de moldeo por inyección, y cada valor de propiedad física fue medido. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3

			Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Relación de mezcla	Copolímero basado en maleimida A-1		15	8	35		-	-	-	-
	Copolímero basado en maleimida A-2		-	-	-	15	-	-	-	-
	Copolímero basado en maleimida A-3		-	-	-	-	15	-	-	-
	Copolímero basado en maleimida A-4		-	-	-	-	-	15	-	-
	Copolímero basado en maleimida A-5		-	-	-	-	-	-	15	-
	Copolímero basado en maleimida A-6		-	-	-	-	-	-	-	15
	Resina ABS (GR-3000)		85	92	65	85	85	85	85	85
Transmitancia a 450 nm		kJ/m ²	24	28	18	25	26	21	25	25
Índice de fluidez de masa fundida		g/10 min	8	16	3	6	10	5	13	7
Punto de ablandamiento Vicat		°C	115	110	125	115	113	118	112	115
Resistencia química		-	Muy buena	Muy buena	Razo-nable	Buena	Muy buena	Buena	Razo-nable	Muy buena
YI		-	30	28	38	30	34	36	29	35

Tabla 4

			Ej. Comp 8	Ej. Comp 9	Ej. Comp 10	Ej. Comp 11	Ej. Comp 12	Ej. Comp 13	Ej. Comp 14	Ej. Comp 15	Ej. Comp 16
5			3	50	-	-	-	-	-	-	-
10		Copolímero basado en maleimida A-1	-	-	15	-	-	-	-	-	-
15		Copolímero basado en maleimida A-7	-	-	-	15	-	-	-	-	-
20		Copolímero basado en maleimida A-8	-	-	-	-	15	-	-	-	-
25		Copolímero basado en maleimida A-9	-	-	-	-	-	15	-	-	-
30		Copolímero basado en maleimida A-10	-	-	-	-	-	-	15	-	-
35		Copolímero basado en maleimida A-11	-	-	-	-	-	-	-	15	-
40		Copolímero basado en maleimida A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	15
45		Copolímero basado en maleimida A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	15
		Resina ABS (GR-3000)	97	50	85	85	85	85	85	85	85
	Resiliencia al impacto Charpy	kJ/ m ²	29	12	19	21	22	24	17	19	21
	Índice de fluidez de masa fundida	g/10 min	27	1	6	5	19	10	4	5	15
	Punto de ablandami- ento Vicat	°C	103	132	118	118	108	113	119	117	109
	Resistencia química	-	Muy buena	Mala	Mala	Buena	Razo- nable	Muy buena	Razo- nable	Mala	Buena
	YI	-	26	45	41	48	29	55	45	28	35

Resistencia al impacto Charpy

[0066] De acuerdo con JIS K-7111, la resistencia al impacto Charpy se midió utilizando una pieza de prueba con muescas bajo una humedad relativa del 50 % y temperatura ambiente de 23 °C. La dirección del impacto fue de canto. El dispositivo de medición utilizado fue un probador de impacto digital (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.). El caso en el que la resistencia al impacto Charpy fue de 15 kJ/m² o más se consideró bueno.

Índice de fluidez de masa fundida

[0067] De acuerdo con JIS K7210, el índice de fluidez de masa fundida se midió a 220 °C bajo una carga de 98 N. El caso en donde la tasa de flujo de masa fundida fue de 3 g/10 minutos o más se consideró que era bueno.

Punto de ablandamiento Vicat

[0068] Según JIS K7206, el punto de reblandecimiento Vicat se midió mediante un método 50 (carga de 50 N, velocidad de calentamiento de 50 °C/hora) utilizando una probeta de 10 mm de largo, 10 mm de ancho y 4 mm de espesor. Un dispositivo de medición utilizado fue un dispositivo de prueba HDT & VSPT (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.). Se consideró bueno el caso en donde el punto de reblandecimiento Vicat era de 110°C o superior.

Resistencia química

[0069] Se observaron grietas en una pieza de prueba que tenía una forma de 316 x 20 x 2 mm después de 48 horas a 23 °C mediante el método de un cuarto de elipse que tenía un radio mayor de 250 mm y un radio menor de 150 mm. Para eliminar la influencia de la tensión de moldeo, la pieza de prueba se produjo presionando y cortando una pastilla a 260 °C. El tolueno se utiliza como producto químico.

[0070] La tensión crítica se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$\varepsilon = b/2a^2 [1 - (a^2 - b^2)X^2/a^4]^{1.5} * t * 100$$

[0071] Deformación crítica: ε , radio mayor: a, radio menor: b, espesor de la pieza de ensayo: t, punto de iniciación de grietas: X.

[0072] La resistencia química se evaluó a partir de la deformación crítica según los siguientes criterios. Muy bueno: 0,8 o más, Bueno: 0,6 a 0,7, Razonable: 0,3 a 0,5, Malo: 0,2 o menos.

YI (color)

[0073] Se moldeó una placa (9 cm x 5 cm) a una temperatura de moldeo de 240 °C usando una máquina de moldeo por inyección IS-50EP (fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.). El amarilleo YI de la placa moldeada se midió con un medidor de diferencia de color COLOR-7e² (fabricado por Kurashiki Spinning Co., Ltd.). Se juzgó que era bueno el caso en donde el amarilleo YI era 40 o menos.

[0074] Los copolímeros basados en maleimida de los Ejemplos 1 a 6 (Examen 1 a 6) de la presente invención tenían una transmitancia suficientemente alta a 450 nm y una temperatura de transición vítrea suficientemente alta. Por lo tanto, las composiciones de resina de los Ejemplos 7 a 14 (Examen 7 a 14) en las que se mezclaron el copolímero basado en maleimida y la resina ABS fueron excelentes en cuanto a resistencia al impacto, fluidez, resistencia al calor, resistencia química y tonalidad. La resina matriz de la resina ABS es una resina AS. Por tanto, cuando el copolímero basado en maleimida obtenido mediante el método de la presente invención se mezcla con la resina AS o una resina AES o una resina ASA utilizando la resina AS como resina matriz, se espera que se produzcan los mismos efectos que los mostrados en los ejemplos se puede ejercer. Por otro lado, los copolímeros basados en maleimida de los Ejemplos Comparativos 1 a 7 (Examen Comparativo 1 a 7) estaban fuera del alcance de la presente invención. Las composiciones de resina de los Ejemplos Comparativos 8 a 16 (Examen Comp. 8 a 16) en las que se mezclaron el copolímero basado en maleimida y la resina ABS fueron inferiores en cualquiera de la resistencia al impacto, fluidez, resistencia al calor, resistencia química y tono.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

[0075] Una composición de resina que tiene un excelente equilibrio de propiedades físicas para el matiz, resistencia química, resistencia al calor, resistencia al impacto y fluidez al mezclar el copolímero basado en maleimida obtenido mediante el método de la presente invención con la resina ABS., se puede obtener la resina ASA, la resina AES o la resina SAN. La composición de resina obtenida se puede usar adecuadamente como material para un miembro interior o un miembro exterior de un automóvil.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un copolímero basado en maleimida, que comprende un paso de polimerización inicial, un paso de polimerización intermedia, un paso de polimerización final y un paso de imidización,

donde en el paso de polimerización inicial, una cantidad total de monómeros de cianuro de vinilo a ser agregada, 10 a 90 % en masa de una cantidad total de monómeros vinílicos aromáticos que se agregarán, y 0 a 30 % en masa de una cantidad total de monómeros de anhídrido dicarboxílico insaturados que se agregarán se mezclan para iniciar la copolimerización,

en el paso medio de polimerización, del 50 al 90 % en masa de la cantidad restante de los monómeros vinílicos aromáticos utilizados en el paso de polimerización inicial y la cantidad restante de los monómeros de anhídrido dicarboxílico insaturados utilizados en el paso de polimerización inicial se añaden cada uno por separado o de forma continua a la mezcla para continuar con la copolimerización,

en el paso de polimerización final, la cantidad restante de los monómeros vinílicos aromáticos utilizados en el paso de polimerización inicial y el paso de polimerización intermedia se añade a la mezcla para obtener copolímeros de anhídrido dicarboxílico insaturado de cianuro de vinilo y vinilo aromáticos, y

en el paso de imidización, los copolímeros de anhídrido dicarboxílico insaturado de cianuro de vinilo y vinilo aromático obtenidos se imidizan con amoníaco o amina primaria para obtener los copolímeros a base de maleimida, y en donde

el copolímero a base de maleimida obtenido por el método comprende 40 a 60 % en masa de unidades de monómero de vinilo aromático, 5 a 20 % en masa de unidades de monómero de cianuro de vinilo y 35 a 50 % en masa de unidades de monómero a base de maleimida,

una solución de tetrahidrofurano que contiene 4 % en masa del copolímero tiene una transmitancia del 90 % o más para la luz que tiene una longitud de onda de 450 nm a una longitud de camino óptico de 10 mm, obtenida con el método especificado en la descripción; y

la cantidad de monómeros residuales a base de maleimida contenidos en el copolímero a base de maleimida y determinada según el método definido en la descripción es inferior a 300 ppm.