



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 427**

51 Int. Cl.:
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08772540 .4**
96 Fecha de presentación : **14.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2176347**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Composiciones que presentan alta ESCR y que comprenden polímero aromático de monovinilideno y copolímero de etileno/alfa-olefina.**

30 Prioridad: **17.07.2007 US 950172 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2011

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US
DEUTSCHE BANK AG. NEW YORK BRANCH y
STYRON EUROPE GmbH

72 Inventor/es: **Bouquet, Gilbert;**
Karjala, Theresa;
Konze, Wayde, V.;
Lakeman, Pascal, E.R.E.J.;
Montoya-Goni, Amaia y
Vossen, Roeland, H.R.

74 Agente: **Miltényi Null, Peter**

ES 2 360 427 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

Composiciones que presentan alta ESCR y que comprenden polímero aromático de monovinilideno y copolímero de etileno/alfa-olefina

5

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones que comprenden polímeros aromáticos de monovinilideno. En un aspecto, la invención se refiere a composiciones que comprenden polímeros aromáticos de monovinilideno mezclados con un copolímero de etileno/alfa-olefina (EAO) de bajo peso molecular mientras que en otro aspecto, la invención se refiere a composiciones que comprenden polímeros aromáticos de monovinilideno mezclados con un copolímero de etileno/propileno (EP) de bajo peso molecular. Aún en otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para aumentar la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) de una composición que comprende un polímero aromático de monovinilideno mezclando con el polímero una pequeña cantidad de un copolímero de EAO.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un polímero aromático de monovinilideno común usado en muchas aplicaciones tales como, por ejemplo, revestimientos para refrigerador y envases para alimentos. Tanto para los revestimientos para refrigeradores como para envases para alimentos, la resistencia a los aceites y grasas contenidos en los alimentos es crítica para garantizar un rendimiento duradero. Esta resistencia a aceites y grasas, por ejemplo, aceite de maíz, aceite de palma, etc., se somete a prueba generalmente mediante la prueba de resistencia al agrietamiento por estrés ambiental ESCR en la que muestras de artículos se sitúan bajo tensión en un aceite o grasa de elección, y se miden las propiedades de tracción de las muestras a intervalos cronometrados.

20 Por motivos obvios existe un interés continuo de mejorar el rendimiento de ESCR de HIPS y polímeros similares. Actualmente, los principales métodos para cambiar la ESCR son alterar el contenido en caucho, la morfología del caucho (es decir, tamaño de partícula de caucho, volumen de la fase de caucho, etc.), el peso molecular de la matriz, y/o la distribución del peso molecular de la matriz del polímero. Estas elecciones, sin embargo, reducen significativamente los grados de libertad dentro del procedimiento para la preparación y el moldeo del polímero, y pueden reducir las cualidades del propio polímero.

25 El documento EP-A-0329283 da a conocer composiciones de poliestireno resistentes al agrietamiento por estrés inducido químicamente que consisten esencialmente en (1) del 70 al 90% en peso de un componente de poliestireno que consiste en del 15 al 100% en peso de poliestireno de alto impacto y opcionalmente hasta el 85% en peso de homopolímero de poliestireno; (2) del 5 al 25% en peso de poliolefina seleccionada de polietileno de densidad baja (incluyendo polietileno de densidad baja lineal), polipropileno de densidad baja y copolímeros de densidad baja de etileno y propileno; y (3) del 2 al 5% en peso de copolímero de bloque radial de estireno-butadieno.

35 El documento US 6380305 da a conocer composiciones poliméricas que tienen un brillo a 60 grados superior al 85%, y una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental hasta la rotura a 1000 psi (6,9 MPa) de más de 60 minutos que comprenden (a) un polímero aromático de vinilo modificado con caucho de alto brillo y (b) una poliolefina que tiene un índice de estrés inferior a 1,70, preferiblemente polietileno de densidad alta. En una realización, la composición comprende más del 70% al 86% (a), del 10% al 25% (b) y desde el 3% hasta el 20% de un polímero de compatibilización, basándose todos los porcentajes en el peso total de dichos componentes. El polímero de compatibilización se selecciona preferiblemente de copolímeros de estireno - butadieno de dibloque, copolímeros de estireno - butadieno de tribloque, copolímeros de estireno - isopreno de dibloque, copolímeros de estireno - isopreno de tribloque y mezclas de los mismos.

El documento JP-A-11269322 da a conocer composiciones termoplásticas que comprenden una resina a base de estireno modificado con caucho y un copolímero de etileno - α -olefina que tienen buena resistencia química y características mecánicas mejoradas. Las composiciones comprenden del 5 al 95% en peso de resina a base de estireno modificado con caucho que contiene un polímero de tipo caucho dispersado en un estado granular, del 95 al

5 5% en peso de un copolímero de etileno - α -olefina C₃₋₁₈ que tiene como máximo 90°C de temperatura pico para mostrar la altura máxima en una curva de elución del fraccionamiento de elución por aumento de la temperatura (TREF) y una razón de altura pico con respecto a anchura de 1/3 de altura en el pico máximo de al menos 2.

Otro método para cambiar la ESCR de un polímero de HIPS es mediante el uso de un aditivo. Por ejemplo, el documento US2004/0001962 enseña el uso de poliisobutileno, alfa-olefinas polimerizadas de al menos 10 átomos

10 de carbono, polipropileno atáctico o un copolímero de poliolefina. Estos aditivos pueden mezclarse con aceite mineral. Con respecto al aditivo de copolímero de poliolefina, esta referencia enseña que puede ser un copolímero de EP y que el contenido en etileno puede variar desde el 0,1 hasta el 99,9 por ciento en peso (% en peso) basándose en el peso del copolímero. La referencia también indica que copolímeros con un calor de fusión superior a 190 J/g dan como resultado composiciones de polímero aromático de monovinilideno con baja ESCR mientras que

15 copolímeros con un calor de fusión inferior a 190 J/g dan como resultado composiciones de polímero aromático de monovinilideno con buena ESCR. La referencia no comenta el peso molecular del copolímero de poliolefina.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se basa en el descubrimiento de que la capacidad de un copolímero de EAO para aumentar la

20 ESCR de un polímero aromático de monovinilideno no se basa en el calor de fusión del copolímero de EP, sino más bien en el contenido en etileno y la viscosidad Brookfield del copolímero de EAO. A este respecto, la presente invención describe tanto una composición que comprende polímero aromático de monovinilideno con ESCR mejorada, como un procedimiento para mejorar la ESCR de una composición que comprende un polímero aromático de monovinilideno. Las composiciones de esta invención presentan una ESCR mejorada con respecto a una

25 composición que comprende un polímero aromático de monovinilideno sin un EAO que se caracteriza por una relación matemática particular entre su contenido en etileno y la viscosidad Brookfield.

En una realización, la invención es una composición que comprende (A) un polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto, y (B) un copolímero de EAO que satisface la relación matemática

$$y \leq 20 + 2,35x$$

30 en la que y es el contenido en etileno en porcentaje en moles (% en moles) del copolímero de EAO y x es la viscosidad Brookfield en centipoise (cP) a 100°C del copolímero de EAO y la viscosidad es de al menos 1, preferiblemente al menos 3 y más preferiblemente al menos 5, centipoise (cP) (1 cP = 1 mPa·s). El polímero aromático de monovinilideno es normalmente al menos uno de HIPS y copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS). Una muestra de prueba preparada a partir de una composición de esta invención y según el procedimiento

35 de la norma ISO 527-2 retiene más del 50% de su alargamiento original tras diez días de exposición a aceite de maíz a una tensión del 1%, o tras nueve días de exposición a aceite de maíz a una tensión del 0,5%, cuando se somete a prueba según el procedimiento de la norma ISO-4599. Esto es una indicación de que la composición tiene una ESCR favorable.

En una realización de esta invención, el copolímero de EAO contiene una cantidad de insaturación medida en

40 cuanto a una razón de grupos vinilo con respecto a la suma de todas las insaturaciones. Esta cantidad es normalmente de al menos 0,03, o en porcentaje, de al menos el 3 por ciento. La cantidad de copolímero de EAO en la composición es una cantidad potenciadora de la ESCR, pero normalmente la cantidad es de entre el 1 y el 5 por ciento en peso basándose en el peso combinado del polímero aromático de monovinilideno y copolímero de EAO.

En otra realización, la invención es un procedimiento para mejorar la ESCR de un polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto, comprendiendo el procedimiento la etapa de mezclar con el polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto una cantidad potenciadora de la ESCR de un copolímero de EAO que satisface la relación matemática

$$y \leq 20 + 2,35x$$

5 en la que y es el contenido en etileno en % en moles del copolímero de EAO y x es la viscosidad Brookfield en cP a 100°C del copolímero de EAO y la viscosidad es de al menos 1, preferiblemente al menos 3 y más preferiblemente al menos 5, cP. El copolímero de EAO puede mezclarse con los monómeros que formarán el polímero aromático de monovinilideno o bien antes del reactor o bien, más preferiblemente, en el reactor, y de cualquier manera
10 convencional usando cualquier equipo convencional. Una muestra de prueba preparada a partir de una composición realizada mediante el procedimiento de esta realización de la invención y según el procedimiento de la norma ISO 527-2 retiene más del 50% de su alargamiento original tras diez días de exposición a aceite de maíz a una tensión del 1%, o tras nueve días de exposición a aceite de maíz a una tensión al 0,5%, cuando se somete a prueba según el procedimiento de la norma ISO-4599. Esto es una indicación de que la composición tiene una ESCR favorable.

15 Aún otra realización de la invención es un artículo fabricado a partir de la composición que comprende el polímero aromático de monovinilideno y una cantidad potenciadora de la ESCR de un copolímero de EAO que satisface la relación matemática

$$y \leq 20 + 2,35x$$

20 en la que y es el contenido en etileno en % en moles del copolímero de EAO y x es la viscosidad Brookfield en cP a 100°C del copolímero de EAO y la viscosidad es de al menos 1, preferiblemente al menos 3 y más preferiblemente al menos 5, cP. Una muestra de prueba preparada a partir de la composición usada para preparar el artículo de esta realización de la invención y según el procedimiento de la norma ISO 527-2 retiene más del 50% de su alargamiento original tras diez días de exposición a aceite de maíz a una tensión del 1%, o tras nueve días de exposición a aceite de maíz a una tensión del 0,5%, cuando se somete a prueba según el procedimiento de la norma ISO-4599. Esto es
25 una indicación de que la composición tiene una ESCR favorable.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La única figura es un gráfico que representa la viscosidad (cP a 100°C) frente al contenido en etileno (% en moles) de los copolímeros de EP notificados en las tablas 5A-D.

30

DESCRIPCIÓN DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

Los intervalos numéricos en esta descripción incluyen todos los valores desde e incluyendo los valores inferiores y los superiores, en incrementos de una unidad, siempre que exista una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si una propiedad de composición, física u otra, tal como, por ejemplo, el peso molecular, la viscosidad, el índice de fusión, etc., es de desde 100 hasta 1.000, se entiende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., están expresamente enumerados. Para intervalos que contienen valores que son inferiores a uno o que contienen números fraccionarios superiores a uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 ó 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen
35 números de una sola cifra inferiores a diez (por ejemplo, de 1 a 5), se considera normalmente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se entiende específicamente, y ha de considerarse que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor mínimo y el valor máximo enumerado, se indican expresamente en esta descripción. Dentro de esta descripción se proporcionan intervalos numéricos para, entre
40

otras cosas, el peso molecular y la cantidad de etileno en el copolímero de EAO, el número de átomos de carbono en un comonomero, la cantidad de insaturación en el copolímero de EAO, la cantidad de copolímero de EAO en la composición y las diversas propiedades del copolímero de EAO y composiciones de la invención.

5 "Polímero" significa un compuesto polimérico preparado mediante polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero, habitualmente empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, y los términos copolímero e interpolímero tal como se definen a continuación.

10 "Copolímero", "interpolímero" y términos similares significan un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Estos términos genéricos incluyen la definición tradicional de copolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, y la definición más extendida de copolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

15 "Combinación", "combinación polimérica" y términos similares significan una composición de dos o más compuestos, normalmente dos o más polímeros. Una combinación de este tipo puede ser o no miscible. Una combinación de este tipo puede ser o no de fases separadas. Una combinación de este tipo puede contener o no una o más configuraciones de dominio, tal como se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X o cualquier otro método conocido en la técnica. En el contexto de esta invención, combinación incluye el acoplamiento químico y/o físico del polímero aromático de monovinilideno con el copolímero de EAO, por ejemplo, se injerta este último o se incorpora de otro modo en el primero.

20 "Composición" y términos similares significa una mezcla o combinación de dos o más componentes. Una composición de esta invención es la mezcla de monómeros, catalizador de polimerización y cualquier otro componente necesario o deseable para preparar el polímero aromático de monovinilideno, mientras que otra composición de esta invención es la mezcla que comprende el polímero aromático de monovinilideno, copolímero de EAO y cualquier otro componente, por ejemplo, aditivos, necesario o deseable para el uso final de la composición.

25 "Artículo" y términos similares significan un objeto fabricado a partir de una composición de esta invención. Los artículos incluyen, sin limitación, película, fibra, objetos moldeados tales como aparatos y partes de automóviles, mangueras, revestimientos para refrigerador y otros, componentes de ropa y calzado, y empaquetaduras fabricadas mediante cualquier procedimiento, por ejemplo, extrusión, colada, moldeo por inyección, moldeo por soplado, etc.

30 "Agente de compatibilidad" y términos similares significa un compuesto que se usa en combinación con un polímero aromático de monovinilideno para mejorar una o más propiedades o características del polímero. Por ejemplo, aceite mineral, polibuteno y polipropileno atáctico son agentes de compatibilidad para HIPS debido a que mejoran la ESCR de HIPS. Sin embargo, no todos los agentes de compatibilidad son iguales, porque mientras que algunos mejoran una propiedad, por ejemplo, la ESCR, lo hacen a costa de otra propiedad. El aceite mineral, polibuteno, polipropileno atáctico y otros no son compatibles con la matriz de HIPS, y por tanto perjudican la estética del producto acabado.

35 Los copolímeros de EAO de bajo peso molecular usados en la práctica de esta invención son agentes de compatibilidad que mejoran la ESCR de HIPS y compuestos similares sin los efectos adversos de agentes tales como aceite mineral, etc.

40 "Cantidad potenciadora de la ESCR" y términos similares significa una cantidad de copolímero de EAO que, cuando se combina con un polímero aromático de monovinilideno, confiere al polímero aromático de monovinilideno una ESCR que es mayor que la ESCR del polímero aromático de monovinilideno sin el copolímero de EAO, preferiblemente sin deterioro de la procesabilidad mediante extrusión del polímero aromático de monovinilideno. Normalmente, la cantidad de potenciación de la ESCR con respecto al polímero aromático de monovinilideno que resulta de la adición del copolímero de EAO es al menos del 0,5, más normalmente al menos el 1 e incluso más

normalmente al menos el 2, por ciento mayor que la ESCR del polímero aromático de monovinilideno antes de combinarse con el copolímero de EAO.

La ESCR se mide de acuerdo con la norma internacional ISO-4599. Las muestras de prueba se moldean de acuerdo con la norma ISO-527. La temperatura es de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, y la tensión es del 0,5% o el 1,0%. El medio de prueba es aceite de maíz, y se mide una propiedad de tracción indicativa, por ejemplo, el alargamiento a la rotura. Un criterio para el fallo es que las muestras de prueba expuestas retengan un 50% o menos del valor obtenido para muestras de prueba sin tensión, no expuestas, por ejemplo, menos del 50% de su alargamiento original. El procedimiento de prueba es medir las muestras de prueba (barras) antes de que entren en contacto con aceite de maíz y sin tensión. Las muestras restantes se sujetan en un bastidor con un 0,5% o un 1,0% de tensión y se meten o sumergen en aceite de maíz. En función del tiempo, se retiran barras del aceite de maíz, se limpian y se mide la propiedad de tracción seleccionada.

Copolímero de EAO

Los copolímeros de EAO usados en la práctica de esta invención comprenden unidades derivadas de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina (α -olefina). Los copolímeros de alfa-olefina típicos comprenden unidades de al menos un comonómero de 3-20, preferiblemente 3-12 y más preferiblemente 3-8, átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Ejemplos representativos de los copolímeros de EAO que pueden usarse en la práctica de esta invención incluyen los copolímeros de EAO descritos en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2006/0025640.

Las propiedades térmicas se miden usando un aparato TA Q1000. Se pesan de cinco a ocho miligramos de muestra de película y se colocan en una cubeta de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis de este polímero líquido mediante DSC requiere el uso de una cubeta de acero inoxidable encapsulada especial. La cubeta incluye una tapa, un fondo y una junta tórica. El procedimiento para pesar una muestra para DSC líquida incluye tomar en primer lugar el peso de tara de las tres partes de la cubeta para DSC. Entonces se colocan los 5-8 mg de muestra líquida en el fondo de la cubeta mediante el uso de una pipeta. Se coloca la junta tórica en la tapa, y entonces se coloca la tapa sobre la parte de fondo de la cubeta. Por último, se sella la cubeta encapsulada usando una pinza para cubetas para apretar las partes entre sí para garantizar que el líquido no se saldrá con la ebullición durante el calentamiento. La tapa se fija sobre la cubeta para garantizar una atmósfera cerrada. Se coloca la cubeta de muestra en una celda para DSC, y entonces se calienta a una velocidad de aproximadamente $10^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta una temperatura de 180°C para una muestra de polietileno. Se mantiene la muestra a esta temperatura durante tres minutos. Entonces se enfría la muestra a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta -90°C , y se mantiene de manera isotérmica a esa temperatura durante tres minutos. A continuación se calienta la muestra a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta 150°C hasta que se haya producido la fusión completa (segundo calor). El calor de fusión se determina a partir de la segunda curva de calor. El porcentaje de cristalinidad puede calcularse con la ecuación:

35

$$C \text{ por ciento} = (A/292 \text{ J/g}) \times 100$$

en la que C por ciento representa el porcentaje de cristalinidad, y A es el calor de fusión del polímero a base de etileno medido en Julios por gramo (J/g). El punto de fusión y la temperatura de transición vítrea a partir de la segunda curva de calor y el punto de cristalización a partir de la curva de enfriamiento se determinan usando el método de DSC descrito anteriormente.

Los copolímeros de EAO usados en la práctica de esta invención tienen normalmente un peso molecular promedio en peso, M_w , de al menos 200, preferiblemente de al menos 500 y más preferiblemente de al menos 1.000, g/mol. El

Mw de estos copolímeros de EAO es normalmente inferior a 22.000, preferiblemente inferior a 10.000, más preferiblemente inferior a 5.000 e incluso más preferiblemente inferior a 3.000, g/mol.

Los copolímeros de EAO usados en la práctica de esta invención tienen normalmente un peso molecular promedio en número, Mn, de al menos 100, preferiblemente de al menos 250 y más preferiblemente de al menos 500, g/mol.

5 El Mn de estos copolímeros de EAO es normalmente inferior a 11.000, preferiblemente inferior a 5.000, más preferiblemente inferior a 2.500 e incluso más preferiblemente inferior a 1.500, g/mol.

Los pesos moleculares promedios y distribuciones del peso molecular para polímeros a base de etileno se determinan con un sistema cromatográfico que consiste o bien en un aparato Polymer Laboratories Model PL-210 o bien un aparato Polymer Laboratories Model PL-220. Los compartimentos de la columna y el carrusel se hacen
 10 funcionar a 140°C para polímeros a base de polietileno. Las columnas son tres columnas Mixed-B de 10 micras de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Se preparan muestras agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección es de 100 microlitros, y la velocidad de flujo es de 1,0 mililitros/minuto. La calibración del
 15 conjunto de columna de cromatografía de permeación en gel (CPG) se realiza con patrones de poliestireno de estrecha distribución de peso molecular, adquiridos de Polymer Laboratories (Reino Unido). Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (tal como se describe en Williams y Ward, J. Polim. Sci., Polim. Let., 6, 621 (1968)):

$$20 \quad M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

en la que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el software TriSEC versión 3.0 de Viscotek. El peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w) (tal como se describe en R. J. Young,
 25 Introduction to Polymers, Chapman y Hall, Nueva York, p. 5 (1981)) son:

$$M_n = 1 / \sum_{i=1}^{\infty} (w_i / M_i)$$

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i$$

La distribución de peso molecular se define como M_w/M_n .

30 Los copolímeros de EAO usados en la práctica de esta invención satisfacen la relación matemática $y \leq 20 + 2,35x$ en la que y es el contenido en etileno en porcentaje en moles (% en moles) del copolímero de EAO y x es la viscosidad Brookfield en centipoise (cP) a 100°C del copolímero de EAO. Normalmente, el contenido en etileno de los copolímeros de EAO es de al menos el 5, preferiblemente al menos el 20 y más preferiblemente al menos el 30% en moles. Como máxima general, los copolímeros de EAO usados en la práctica de esta invención comprenden menos
 35 del 85, preferiblemente menos del 80 y más preferiblemente menos del 75% en moles de etileno. Normalmente, los copolímeros de EAO usados en la práctica de esta invención comprenden al menos el 15, preferiblemente al menos el 25 y más preferiblemente al menos el 30% en moles de comonomero, preferiblemente propileno.

El contenido en etileno y comonomero del copolímero de EAO puede determinarse mediante resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN). En este procedimiento, las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 3 g de mezcla
 40 50/50 en peso de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno que es 0,025 M (molar) en acetilacetato de cromo (agente

de relajación) a una muestra de 0,4 g en un tubo para RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y homogeneizan calentando el tubo y su contenido hasta 150°C. Los datos se recogen usando un espectrómetro CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL, que corresponde a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100,5 megahercios (MHz). Se seleccionan parámetros de adquisición para garantizar la adquisición de datos de ^{13}C cuantitativos en presencia del agente de relajación. La adquisición de datos se lleva a cabo a 125°C usando 160 transitorios por archivo de datos, un retardo de repetición de impulsos de 6 segundos, una amplitud espectral de 25.000 Hz y un tamaño de archivo de 32K de puntos de datos. Algunos parámetros pueden variar con el fin de lograr una buena razón de señal con respecto a ruido, por ejemplo, 10:1 para picos cuantificados.

En una realización, los copolímeros de EAO contienen insaturación, normal y preferiblemente insaturación de vinilideno. Estos copolímeros contendrán un nivel de insaturación de vinilideno en una razón de grupos vinilo con respecto a la suma de todas las insaturaciones de normalmente al menos el 0,005, preferiblemente al menos el 0,0075 y más preferiblemente al menos el 0,01 o, en términos de porcentaje, de al menos el 0,5%, preferiblemente al menos el 0,75% y más preferiblemente al menos el 1%.

La insaturación de los copolímeros de EAO de bajo peso molecular de esta realización puede resultar o bien del procedimiento a partir del cual se prepara el copolímero de EAO o bien mediante otro medio, por ejemplo, deshidrogenación parcial del copolímero, o la incorporación de uno o más dienos, normalmente dienos no conjugados, en la estructura principal del copolímero. Por ejemplo, copolímeros de EAO preparados mediante catálisis de geometría restringida contienen normalmente insaturación reflejada en una razón de grupos vinilo terminales con respecto a la suma de todas las insaturaciones de normalmente al menos 0,03 o, en términos de porcentaje, de al menos el 3 por ciento. Los dienos no conjugados representativos incluyen, pero no se limitan a, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno y 9-metil-1,8-decadieno. Dienos representativos adicionales se describen en la patente estadounidense 6.335.410.

Se usa espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) para determinar la estructura de grupo terminal del copolímero de EAO. Se preparan muestras añadiendo aproximadamente 10 mg de copolímero a 0,5 ml de disolvente en un tubo para RMN de 5 mm. El disolvente es una mezcla 50/50 en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 (TCE) y percloroetileno. Las muestras se disuelven y se homogeneizan mediante calentamiento y agitación con vórtex del tubo, y su contenido, a 115-120°C. Los datos se recogen normalmente usando un espectrómetro de RMN de 500 MHz Varian INOVA. Se recoge un espectro de ^1H RMN patrón para dar la razón de polímero "completo" (integral 3,0 - 0,5 ppm) con respecto a TCE- d_2 (que se normaliza con respecto a 100 unidades integrales). Los parámetros de adquisición para el espectro de ^1H RMN patrón incluyen 40 transitorios por archivo de datos, tiempo de adquisición de 1,6 segundos, retardo de relajación de 29 segundos, amplitud espectral de 10.000 Hz, tamaño de archivo de 32K de puntos de datos y punto de ajuste de temperatura de 115°C. Un segundo experimento usa un impulso previo a la saturación para suprimir los protones de la cadena principal del polímero "completo". Los grupos terminales insaturados se integran entonces con respecto al TCE- d_2 (que se normaliza con respecto a 100 unidades integrales). Los parámetros de adquisición usados para el experimento previo a la saturación incluyen 200 transitorios por archivo de datos, tiempo de adquisición de 1,6 segundos, retardo de relajación de 25 segundos, amplitud espectral de 10.000 Hz, tamaño de archivo de 32K de puntos de datos, punto de ajuste de temperatura de 115°C y 4,0 segundos de retardo de saturación. El número de transitorios puede aumentarse con el fin de lograr una razón de señal con respecto a ruido adecuada, por ejemplo, 10:1 para picos cuantificados.

El porcentaje de los grupos vinilo con respecto a la suma de todas las insaturaciones, % de R_v , se define a continuación. El % de R_v se determina usando espectroscopía de ^1H RMN. El valor de % de R_v se define como:

$$\% \text{ de } R_v = \left(\frac{[\text{vinilo}]}{([\text{vinilo}] + [\text{vinilideno}] + [\text{cis}] + [\text{trans}] + [\text{trisustituido}])} \right) * 100$$

en la que [vinilo] es el % en moles de grupos vinilo en el polímero aislado; [vinilideno], [cis], [trans] y [trisustituido] son la concentración de grupos vinilideno, cis, trans y trisustituidos en el polímero aislado en % en moles, respectivamente. La cantidad de cada insaturación y la cantidad de CH, CH₂ y CH₃ de la estructura principal del polímero "completo" puede determinarse a partir de la integración del pico de cada pico respectivo, tal como se conoce en la técnica. Cada integral se normaliza con respecto a la región de 1,1,2,2,-tetracloroetano-d₂.

Los moles de cada grupo terminal se determinan integrando cada señal correspondiente a los diversos grupos terminales insaturados más la estructura principal. El disolvente se usa para normalizar los espectros previo a la saturación y no previo a la saturación. Los moles de la estructura principal como CH, CH₂ y CH₃ del polímero "completo" se cuantifican usando el experimento no previo a la saturación y los moles de grupo terminal se cuantifican usando el experimento previo a la saturación.

Los copolímeros de EAO tienen también normalmente una densidad inferior a 0,89, preferiblemente inferior a 0,88 y más preferiblemente inferior a 0,87 gramos por centímetro cúbico (g/cc). La densidad se determina de acuerdo con el procedimiento ASTM D7042 de la American Society for Testing and Materials (ASTM).

Los copolímeros de EAO tienen también una viscosidad Brookfield (también conocida como viscosidad en fundido) a 100°C inferior a 10.000, preferiblemente inferior a 5.000 y más preferiblemente inferior a 1.000, centipoise (cP) tal como se determina mediante el procedimiento ASTM D-3236. La viscosidad Brookfield se determina según el siguiente procedimiento, usando un viscosímetro DVII+ de Brookfield Laboratories y cámaras de muestra de aluminio desechables. Se usa un husillo 18 para medir viscosidades; también puede usarse un husillo SC-31 si la viscosidad medida está dentro del intervalo para el que está especificado el husillo. Se vierte la muestra en la cámara que, a su vez, se inserta en un aparato Brookfield Thermosel y se bloquea en su sitio. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo del aparato Brookfield Thermosel para garantizar que no se permite dar la vuelta a la cámara cuando se inserta el husillo y se gira. Se calienta la muestra hasta la temperatura requerida hasta que la muestra fundida está aproximadamente 1 pulgada (2,5 cm) (aproximadamente 8 gramos de resina) por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. Se baja el aparato viscosímetro y se sumerge el husillo en la cámara de muestras. Se continúa bajando hasta que las abrazaderas en el viscosímetro se alinean sobre el aparato Thermosel. Se enciende el viscosímetro y se fija para funcionar a una velocidad de cizalladura que lleva a una lectura de momento de torsión en el intervalo del 30 al 60 por ciento. Se toman lecturas cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que se estabilicen los valores, punto en el que se registra una lectura final.

Los copolímeros de EAO de esta invención tienen normalmente un punto de fluidez inferior a 50, preferiblemente inferior a 20 y más preferiblemente inferior a 0°C, tal como se determina mediante el procedimiento ASTM D-97.

Los copolímeros de EAO, particularmente los copolímeros de EP de esta invención pueden producirse usando tecnología de polimerización de olefinas convencional, por ejemplo, catálisis de geometría restringida, metaloceno o post-metaloceno. Preferiblemente, el copolímero de EAO se prepara usando un catalizador de mono o bis-ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo-metal de transición (preferiblemente del Grupo 4) o catalizadores de geometría restringida (CGC) en combinación con un activador, en un procedimiento de polimerización en fase de disolución, suspensión o gaseosa. El catalizador es preferiblemente CGC de mono-ciclopentadienilo, mono-indenilo o mono-fluorenilo con diversos sustituyentes en el anillo. Se prefiere en procedimiento en disolución. Las patentes estadounidenses 5.064.802, 5.721.185 y 6.335.410, y los documentos WO93/19104 y WO95/00526 dan a conocer complejos metálicos de geometría restringida y métodos para su preparación y uso. En los documentos WO95/14024, WO98/49212 y WO2004/031250 se enseñan complejos metálicos que contienen indenilo sustituido de manera diversa .

En general, la polimerización puede conseguirse en condiciones bien conocidas en la técnica para reacciones de polimerización de tipo CGC o metaloceno, es decir, a temperaturas desde 0-250°C, preferiblemente de 30-200°C, y

presiones desde atmosférica hasta 10.000 atmósferas (1013 megapascales (MPa)). Si se desea puede emplearse polimerización de polvo en estado sólido, fase gaseosa, semilíquida, disolución, suspensión u otras condiciones de procedimiento. El catalizador puede estar soportado o no soportado, y la composición del soporte puede variar ampliamente. Sílice, alúmina o un polímero (especialmente poli(tetrafluoroetileno) o una poliolefina) son soportes representativos, y de manera deseable se emplea un soporte cuando el catalizador se usa en un proceso de polimerización en fase gaseosa. El soporte se emplea preferiblemente en una cantidad suficiente para proporcionar una razón en peso de catalizador (basándose en el metal) para soportar dentro de un intervalo de desde 1:100.000 hasta 1:10, más preferiblemente desde 1:50.000 hasta 1:20 y lo más preferiblemente desde 1:10.000 hasta 1:30. En la mayoría de las reacciones de polimerización, la razón molar de catalizador con respecto a compuestos polimerizables empleados es de desde 10^{-12} :1 hasta 10^{-1} :1, más preferiblemente desde 10^{-9} :1 hasta 10^{-5} :1.

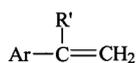
Líquidos inertes sirven como disolventes adecuados para la polimerización. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de los mismos; hidrocarburos perfluorados tales como alcanos C_{4-10} perfluorados; y compuestos aromáticos y aromáticos alquil-sustituidos tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

Los copolímeros de EAO de esta invención pueden usarse solos o en combinación con uno o más copolímeros olefínicos distintos, por ejemplo, una combinación de copolímeros olefínicos que difieren entre sí en el contenido en etileno, método catalítico de preparación, etc. Si el copolímero de EAO es una combinación de dos o más copolímeros de EAO, de los que uno o más contienen insaturación, entonces la combinación contendrá insaturación reflejada en una razón de grupos vinilo terminales con respecto a la suma de todas las insaturaciones de normalmente al menos 0,03 o, en términos de porcentaje, de al menos el 3%. Los copolímeros de EAO pueden combinarse mediante cualquier procedimiento en reactor o posterior al reactor. Se prefieren los procedimientos de combinación en el reactor con respecto a los procedimientos de combinación posterior al reactor, y los procedimientos que usan múltiples reactores conectados en serie son los procedimientos de combinación en el reactor preferidos. Estos reactores pueden cargarse con el mismo catalizador pero hacerse funcionar en condiciones diferentes, por ejemplo, diferentes concentraciones de reactivos, temperaturas, presiones, etc., o hacerse funcionar en las mismas condiciones pero cargarse con catalizadores diferentes.

El copolímero de EAO está presente en la composición de la invención en una cantidad potenciadora de la ESCR. Normalmente, esta cantidad es de al menos el 0,1, preferiblemente al menos el 0,3, más preferiblemente al menos el 1 e incluso más preferiblemente al menos el 2 por ciento en peso (% en peso) basándose en el peso combinado del polímero aromático de monovinilideno y el copolímero de EAO. La cantidad máxima de copolímero de EAO en la composición puede variar ampliamente y es más una función de la economía y rendimientos decrecientes que cualquier otra cosa, pero como cuestión práctica, la cantidad máxima normalmente no es superior al 10, más normalmente no superior al 7 e incluso más normalmente no superior al 5% en peso basándose en el peso combinado del polímero aromático de monovinilideno y el copolímero de EAO.

Polímeros aromáticos de monovinilideno

Se producen homopolímeros y copolímeros aromáticos de monovinilideno (individual y colectivamente denominados "polímeros" o "copolímeros") mediante polimerización de monómeros aromáticos de monovinilideno tales como los descritos en las patentes estadounidenses 4.666.987, 4.572.819 y 4.585.825. Los monómeros aromáticos de monovinilideno adecuados para producir los polímeros y copolímeros usados en la práctica de esta invención son preferiblemente de la siguiente fórmula:



en la que R' es hidrógeno o metilo, Ar es una estructura de anillo aromático que tiene desde 1 hasta 3 anillos aromáticos con o sin sustitución de alquilo, halógeno o haloalquilo, en el que cualquier grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono y haloalquilo se refiere a un grupo alquilo halo-sustituido. Preferiblemente, Ar es fenilo o alquilfenilo (en el que el grupo alquilo del anillo de fenilo contiene de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 8 y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono), siendo el fenilo el más preferido. Los monómeros aromáticos de monovinilideno típicos que pueden usarse incluyen: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de viniltolueno, especialmente para-viniltolueno, todos los isómeros de etilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno y vinilantraceno, y mezclas de los mismos, siendo estireno el más preferido.

El monómero aromático de monovinilideno puede copolimerizarse con uno o más de una gama de otros monómeros copolimerizables. Los comonómeros preferidos incluyen monómeros de nitrilo tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo y fumaronitrilo; monómeros de (met)acrilato tales como metacrilato de metilo o acrilato de n-butilo; anhídrido maleico y/o N-arilmaleimidias tales como N-fenilmaleimida, y dienos conjugados y no conjugados. Los copolímeros representativos incluyen copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). Los copolímeros contienen normalmente al menos el 1, preferiblemente al menos el 2 y más preferiblemente al menos el 5% en peso de unidades derivadas del comonómero basándose en el peso del copolímero. Normalmente, la cantidad máxima de unidades derivadas del comonómero es el 40, preferiblemente el 35 y más preferiblemente el 30% en peso basándose en el peso del copolímero. Estos homopolímeros o copolímeros pueden combinarse o injertarse con uno o más polímeros elastoméricos para producir productos tales como poliestireno de alto impacto (HIPS) y caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

El peso molecular promedio en peso (Mw) de los polímeros aromáticos de monovinilideno usados en la práctica de esta invención puede variar ampliamente. Por motivos de resistencia mecánica, entre otras cosas, normalmente el Mw es de al menos 100.000, preferiblemente al menos 120.000, más preferiblemente al menos 130.000 y lo más preferiblemente al menos 140.000 g/mol. Por motivos de procesabilidad, entre otras cosas, normalmente el Mw es inferior o igual a 400.000, preferiblemente inferior o igual a 350.000, más preferiblemente inferior o igual a 300.000 y lo más preferiblemente inferior o igual a 250.000 g/mol. Las combinaciones de plastificante de esta invención son particularmente bien adecuadas para plastificar polímeros aromáticos de monovinilideno con un Mw por encima de 250.000, o por encima de 300.000, o por encima de 350.000. Para polímeros aromáticos de monovinilideno de estos altos Mw, las combinaciones de plastificante de esta invención se añaden preferiblemente a los monómeros y/o caucho a partir de los que se prepara el polímero aromático de monovinilideno.

De manera similar al Mw, el peso molecular promedio en número (Mn) de los polímeros aromáticos de monovinilideno usados en la práctica de esta invención puede variar también ampliamente. De nuevo por motivos de resistencia mecánica, entre otras cosas, normalmente el Mn es al menos 30.000, preferiblemente al menos 40.000, más preferiblemente al menos 50.000 y lo más preferiblemente al menos 60.000 g/mol. También por motivos de procesabilidad, entre otras cosas, normalmente el Mn es inferior o igual a 130.000, preferiblemente inferior o igual a 120.000, más preferiblemente inferior o igual a 110.000 y lo más preferiblemente inferior o igual a 100.000 g/mol.

Junto con los valores de Mw y Mn, la razón de Mw/Mn, también conocida como polidispersidad o distribución de peso molecular, puede variar ampliamente. Normalmente, esta razón es de al menos 2, y preferiblemente mayor de o igual a 2,3. La razón es normalmente inferior o igual a 4, y preferiblemente inferior o igual a 3. Los Mw y Mn se determinan normalmente mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno para la calibración.

El caucho adecuado para su uso en la presente invención puede ser cualquier polímero de caucho insaturado que tenga una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a 0°C, preferiblemente no superior a -20°C, tal como se determina mediante el procedimiento ASTM D-756-52T. Tg es la temperatura o el intervalo de temperatura en el que un material polimérico muestra un cambio brusco en sus propiedades físicas, incluyendo, por ejemplo, la resistencia mecánica. La Tg puede determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los cauchos adecuados para su uso en la presente invención son aquéllos que tienen una viscosidad en disolución en el intervalo de 5 a 300 cP (5 por ciento en peso de estireno a 20°C) y una viscosidad Mooney de 5 a 100 (ML+1, 100°C). Los cauchos adecuados incluyen, pero no se limitan a, cauchos de dieno, cauchos de bloque de dieno, cauchos de butilo, cauchos de etileno - propileno, cauchos de monómero de etileno – propileno - dieno (EPDM), cauchos de copolímero de etileno, cauchos de acrilato, cauchos de poliisopreno, cauchos que contienen halógeno, cauchos de silicona y mezclas de dos o más de estos cauchos. También son adecuados interpolímeros de monómeros de formación de caucho con otros monómeros copolimerizables. Los cauchos de dieno adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1,3-dienos conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno o mezclas de dos o más de estos dienos. Los cauchos adecuados incluyen también homopolímeros de 1,3-dienos conjugados e interpolímeros de 1,3-dienos conjugados con uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados copolimerizables, por ejemplo, copolímeros de isobutileno e isopreno.

Cauchos preferidos son cauchos de dieno tales como polibutadieno, poliisopreno, polipiperileno y policloropreno, o mezclas de cauchos de dieno, es decir, cualquier polímero de caucho de uno o más 1,3-dienos conjugados, prefiriéndose especialmente 1,3-butadieno. Tales cauchos incluyen homopolímeros y copolímeros de 1,3-butadieno con uno o más monómeros copolimerizables, tales como monómeros aromáticos de monovinilideno tal como se describió anteriormente, prefiriéndose estireno. Copolímeros preferidos de 1,3-butadieno son cauchos de bloque o de bloque en sección decreciente de al menos el 30, más preferiblemente al menos el 50, incluso más preferiblemente al menos el 70 y todavía más preferiblemente al menos el 90% en peso de caucho de 1,3-butadieno, y preferiblemente hasta el 70, más preferiblemente hasta el 50, incluso más preferiblemente hasta el 30 y todavía más preferiblemente hasta el 10% en peso de monómero aromático de monovinilideno, basándose todos los pesos en el peso del copolímero de 1,3-butadieno.

El caucho en los polímeros modificados con caucho de esta invención está normalmente presente en una cantidad igual o inferior al 40, preferiblemente igual o inferior al 25, más preferiblemente igual o inferior al 20, incluso más preferiblemente igual o inferior al 15 y lo más preferiblemente igual o inferior al 10% en peso basándose en el peso del polímero modificado con caucho. Normalmente, los productos de HIPS contienen menos caucho que los productos de ABS.

Cargas y aditivos

Las composiciones de esta invención pueden comprender además una o más cargas y/o aditivos. Estos materiales se añaden en cantidades conocidas usando equipo y técnicas convencionales. Las cargas representativas incluyen talco, carbonato de calcio, organoarcilla, fibras de vidrio, polvo de mármol, polvo de cemento, feldespato, sílice o vidrio, sílice pirogénica, silicatos, alúmina, diversos compuestos de fósforo, bromuro de amonio, trióxido de antimonio, trióxido de antimonio, óxido de zinc, borato de zinc, sulfato de bario, siliconas, silicato de aluminio, silicato de calcio, óxidos de titanio, microesferas de vidrio, caliza, mica, arcillas, wollastonita, octamolibdato de amonio, compuestos intumescentes y grafito expansible, y mezclas de dos o más de estos materiales. Las cargas pueden portar o contener diversos tratamientos o recubrimientos de superficie, tales como silanos, y ácidos grasos.

Aún otros aditivos incluyen retardadores de la llama tales como los compuestos orgánicos halogenados. La composición también puede contener aditivos tales como, por ejemplo, antioxidantes (por ejemplo, fenoles impedidos tales como, por ejemplo, IRGANOX™ 1076 una marca comercial registrada de Ciba Specialty

Chemicals), agentes de desmoldeo, adyuvantes de procesamiento (tales como aceites, ácidos orgánicos tales como ácido esteárico, sales metálicas de ácidos orgánicos), colorantes o pigmentos hasta el grado que no interfieran con las propiedades mecánicas o físicas y/o cargas deseadas de las composiciones de la presente invención.

5 Otros polímeros

Las composiciones de esta invención pueden comprender polímeros distintos de los polímeros aromáticos de monovinilideno y los copolímeros de EAO de bajo peso molecular. Otros polímeros representativos incluyen, pero no se limitan a, polímero de etileno (por ejemplo, polietileno de densidad baja (LDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), polietileno de densidad alta (HDPE), polímero de etileno lineal ramificado de manera homogénea, polímero de etileno sustancialmente lineal, polímeros de etileno modificados por injerto, interpolímero de etileno - acetato de vinilo, interpolímero de etileno - ácido acrílico, interpolímero de etileno - acetato de etilo, interpolímero de etileno - ácido metacrílico, e ionómero de etileno - ácido metacrílico), polipropileno convencional (por ejemplo, homopolímero de polipropileno, copolímero de polipropileno e interpolímero de polipropileno de bloque al azar), copolímero de bloque de poliéter (por ejemplo, PEBAX), éter de polifenileno, polímero de copoliéster, polímeros de bloque de poliéster/poliéter (por ejemplo, HYTEL), interpolímero de etileno - monóxido de carbono (por ejemplo, copolímero de etileno/monóxido de carbono (ECO), terpolímero de etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono (EAACO), terpolímero de etileno/ácido metacrílico/monóxido de carbono (EMAACO), terpolímero de etileno/acetato de vinilo/monóxido de carbono (EVACO) y estireno/monóxido de carbono (SCO)), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno clorado, interpolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), interpolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) y mezclas de dos o más de estos otros polímeros. Las poliolefinas que pueden comprender uno o más de los otros polímeros incluyen poliolefinas tanto de alto como de bajo peso molecular, y poliolefinas saturadas e insaturadas. Si la composición comprende uno o más polímeros distintos, entonces los otros polímeros comprenden normalmente no más del 50, preferiblemente no más del 25 y más preferiblemente no más del 10% en peso del peso total de la composición.

Artículos de fabricación

Las composiciones de esta invención se usan en revestimientos para refrigerador y otros y la construcción de envases para alimentos y otros de la misma manera que composiciones conocidas. Además de estas fabricaciones, las composiciones de esta invención pueden usarse en la fabricación de artículos tales como, pero sin limitarse a, empaquetaduras, ropa, calzado, mangueras y tuberías, y componentes para aparatos y electrónica de consumo. Estas composiciones se usan de la misma manera que composiciones conocidas de polímeros aromáticos de monovinilideno y aceite mineral, por ejemplo, extrusión, moldeo, termoconformado, etc.

Los siguientes ejemplos ilustran diversas realizaciones de esta invención. Todas las partes y los porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

REALIZACIONES ESPECÍFICAS

Materiales:

El copolímero de EP usado en el ejemplo 1 tiene una viscosidad Brookfield (husillo 18) a 100°C de 20 cP (20 mPa.s), sin pico de fusión ni cristalización por encima de temperatura ambiente (25°C mediante DSC), un porcentaje de cristalinidad del 2%, un punto de fluidez de -17°C, un Mw de 800 g/mol, un Mn de 440 g/mol, el 49,5% en peso o el 59,5% en moles de etileno, el 50,5% en peso o el 40,5% en moles de propileno (mediante ¹³C RMN), conteniendo un % de Rv de 45,98 (mediante ¹H RMN), una razón de grupos vinilo con respecto a la suma de todas las

insaturaciones (multiplicado por 100) y una densidad de 0,816 g/cc. El punto de fluidez se mide mediante el procedimiento ASTM D-97.

El copolímero de EP usado en el ejemplo 1 se prepara en un reactor de tanque agitado de manera continua de autoclave (CSTR), con camisa de aceite, de 1 galón (3,8 l). Un agitador acoplado de manera magnética con propulsores Lightning A-320 proporciona el mezclado. El reactor funciona lleno de líquido a 525 psig (3.620 kPa). El flujo del proceso es hacia el interior en la parte inferior y hacia el exterior en la parte superior. Se hace circular aceite de transferencia de calor a través de la camisa del reactor para eliminar algo del calor de reacción. A la salida del reactor se encuentra un medidor de flujo Micro-Motion™ que mide el flujo y la densidad de la disolución. Todas las líneas en la salida del reactor se trazan con vapor a 50 psi (344,7 kPa) y se aíslan.

Se suministran comonomero y disolvente ISOPAR-E al reactor a una presión de 30 psig (207 kPa). La alimentación de disolvente a los reactores se mide mediante un medidor de flujo másico Micro-Motion™. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla la velocidad de flujo de disolvente y aumenta la presión del disolvente hasta la presión del reactor. El comonomero se mide mediante un medidor de flujo másico Micro-Motion™ y el flujo se controla mediante una válvula de control Research. El vapor de propileno se mezcla con el vapor de disolvente en la succión de la bomba de disolvente y se bombea al reactor con el disolvente. El disolvente restante se combina con etileno y (opcionalmente) hidrógeno y se suministra al reactor. La corriente de etileno se mide mediante un medidor de flujo másico Micro-Motion™ justo antes de la válvula Research que controla el flujo. Se usan tres controladores/medidores de flujo Brooks (100 sccm, 500 sccm y 1000 sccm) para suministrar hidrógeno en la corriente de etileno a la salida de la válvula de control de etileno.

El etileno o la mezcla de etileno/hidrógeno se combina con la corriente de disolvente/comonomero a temperatura ambiente. La temperatura del disolvente/monómero a medida que entra en el reactor se controla con dos intercambiadores de calor. Esta corriente entra por la parte inferior del CSTR de 1 galón (3,8 l). El sistema de catalizador de tres componentes y su lavado con disolvente también entran en el reactor por la parte inferior pero a través de un orificio diferente del de la corriente de monómero. Pueden usarse cualquier catalizador de geometría restringida tal como los descritos en la patente estadounidense 5.721.185, particularmente el catalizador descrito en el ejemplo 105. El cocatalizador puede ser un borato tal como tetrakis(pentaborato) de metilbis(alquil de sebo hidrogenado)amonio tal como se describe en el ejemplo 2 de la patente estadounidense 5.919.983. El activador puede ser un metilalumoxano modificado tal como MMAO-3A disponible de Akzo Nobel.

La polimerización se detiene con la adición de agente de inactivación del catalizador en la tubería de producto del reactor tras la medición de la densidad de la disolución. Pueden añadirse otros aditivos de polímero con el agente de inactivación del catalizador. La corriente de efluente del reactor entra entonces en un calentador tras el reactor que proporciona energía adicional para la eliminación instantánea del disolvente. Esta eliminación instantánea se produce a medida que el efluente sale del calentador tras el reactor y la presión desciende desde 475 psig (3275 kPa) hasta 1 psig (6,9 kPa) en la válvula de control de la presión del reactor. Este polímero sometido a eliminación instantánea entra en un desvolatilizador con camisa de aceite caliente. Aproximadamente el 90% de los compuestos volátiles se eliminan del polímero en el desvolatilizador. Los compuestos volátiles salen por la parte superior del desvolatilizador. Los compuestos volátiles que salen por la parte superior del desvolatilizador se condensan con un intercambiador de glicol. La corriente restante se condensa y se enfría con un intercambiador con camisa de agua y entonces entra en un recipiente de separación de etileno/disolvente con camisa de glicol. Se elimina el disolvente de la parte inferior del recipiente y se extrae el etileno de la parte superior. Se mide la corriente de etileno con un medidor de flujo másico Micro-Motion™. Esta medición del etileno que no ha reaccionado se usa para calcular la conversión de etileno. El polímero se separa en el desvolatilizador y se bombea al exterior con una bomba de

engranajes. No se inyecta ningún paquete de antioxidantes ni otros aditivos en el polímero, sólo 35 ppm de agua desionizada para el agente de inactivación del catalizador.

Parámetros de procedimiento típicos son una temperatura del reactor de 135°C; flujo de disolvente, etileno y propileno de 15, 1,55 y 2,72 libras (6,8, 0,7 y 1,23 kg) por hora, respectivamente; y un flujo de hidrógeno de 4900 centímetros cúbicos estándar por minuto. La razón molar de boro/titanio en el catalizador es normalmente de aproximadamente 1,2, y la razón molar de MMAO/titanio es normalmente de aproximadamente 5. En estas condiciones, la conversión de propileno es normalmente de aproximadamente el 70%.

Se usa aceite de maíz de calidad técnica en la prueba para medir la ESCR.

Preparación de las muestras:

- 10 Las composiciones de muestra se producen en un procedimiento continuo usando tres reactores con agitación que funcionan en serie. La disolución de alimentación de caucho, el copolímero de EP o el aceite mineral (Drakeol™ 600 de Prenntico), etilbenceno (EB), estireno y el resto de los aditivos (es decir, iniciador de peróxido y agente de transferencia de cadena) se suministran al primer reactor. El antioxidante se añade más tarde en la reacción. Las composiciones de alimentación se notifican en la tabla 1A (el estireno constituye el resto de la alimentación). El
- 15 copolímero de EP comprende el 59,5% en moles de etileno y el 40,5% en moles de propileno, y tiene una viscosidad Brookfield de 20 cP. Esta combinación de contenido en etileno y viscosidad Brookfield satisface la relación matemática de $y \leq 20 + 2,35x$. El perfil de insaturación del copolímero de EP se notifica en la tabla 1B. El iniciador de peróxido es Trigonox™ 22 (1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano) disponible de Akzo-Nobel, y el agente de transferencia de cadena es n-dodecilmercaptano. La composición del polímero final se calcula basándose en la
- 20 composición de alimentación y la conversión durante la polimerización.

Tabla 1A

Composiciones de alimentación de muestras

| Composición de alimentación | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 |
|---|-----------|-----------------------|
| % de caucho | 6 | 6 |
| % de EB | 6 | 6 |
| % de copolímero de EP | 4 | 0 |
| % de aceite mineral | 0 | 3,2 |
| % de Irganox 1076 | 0,1 | 0,1 |
| Iniciador de peróxido (ppm) | 80 | 80 |
| Agente de transferencia de cadena (ppm) | 300 | 300 |

25

Tabla 1B

Perfil de insaturación del copolímero de EP

| | % en moles de vinilo | % en moles de cis y trans | % en moles de trisustituido cis y trans | % en moles de vinilideno | % de vinilo/insaturación total (R _v) |
|-------|----------------------|---------------------------|---|--------------------------|--|
| Ej.-1 | 0,0317 | 0,0015 | 0 | 0,0357 | 45,98 |

La polimerización se continúa hasta que se alcanza un 80% de sólidos. El diluyente etilbenceno y estireno residual se elimina de manera instantánea y el caucho se reticula en una prensa extrusora de desvolatilización. Las muestras se extruyen a través de una boquilla y se cortan en gránulos.

5 Pruebas de las muestras:

Los métodos de prueba usados para caracterizar las muestras se describen en la tabla 2.

Tabla 2
Métodos de prueba

| | |
|---|--|
| MFR | Norma ISO-1133 condición G (200°C/5 kg) |
| PSMatrix MWD | CPG usando patrones de poliestireno de peso molecular estrecho |
| Tamaño de partícula de caucho (RPS) | Contador Multisizer Coulter |
| Límite elástico | Norma ISO-527-2 |
| Alargamiento por tracción | Norma ISO 527-2 |
| Módulo de tracción | Norma ISO 527-2 |
| Rotura por tracción | Norma ISO 527-2 |
| Resistencia al impacto Izod con muesca | Norma ASTM-D-256 |
| Temperatura de ablandamiento Vicat (120°C/min.) | Procedimiento ASTM-D-1525 (120°C/min.) |
| ESCR | Norma ISO 4599 |

10

Resultados de las pruebas:

Las tablas 3 y 4 notifican los resultados beneficiosos de añadir un copolímero de EAO de bajo peso molecular a un polímero aromático de monovinilideno. El ejemplo 1 muestra tanto una ESCR mejorada tal como se sugiere por los valores mejorados de alargamiento a la rotura y un valor IZOD superior.

15

Tabla 3
Propiedades mecánicas de las muestras

| Prueba | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 |
|-------------------------|------------------|-----------------------|
| RPS (micras) | 3,9 | 3,45 |
| Mw (g/mol) | 166.000 | 174.000 |
| Contenido en caucho (%) | 7,5 | 7,5 |
| Aditivo | Copolímero de EP | Aceite mineral |
| VICAT (°C) | 101 | 99 |
| IZOD (J/m) | 170 | 1,28 |
| MFR (g/10 min.) | 3,44 | 4,47 |

Tabla 4

Alargamiento a la rotura a una tensión del 0,5% con exposición a aceite de maíz

| | Día* | Límite elástico (MPa) | Rotura por tracción (MPa) | Alargamiento a la rotura (%) | Porcentaje de alargamiento original a la rotura (%) | Módulo de tracción (MPa) |
|--------------|-------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------------|
| Ej. 1 | 0 | 16 | 18 | 50 | n/a | 1833 |
| Ej. comp. 1 | 0 | 16 | 21 | 54 | n/a | 1817 |
| | | | | | | |
| Ej. 1 | 1 | 16 | 17 | 50 | 100 | 1804 |
| Ej. comp. 1 | 1 | 16 | 18 | 29 | 54 | 1794 |
| | | | | | | |
| Ej. 1 | 4 | 16 | 18 | 50 | 100 | 1809 |
| Ej. comp. 1 | 4 | 16 | 18 | 29 | 54 | 1836 |
| | | | | | | |
| Ej. 1 | 9 | 16 | 18 | 49 | 98 | 1839 |
| Ej. comp. 1 | 9 | 16 | 18 | 26 | 48 | 1827 |

*Para el día cero, sin deformación.

- 5 Tras cuatro y nueve días, las barras de tracción del ejemplo 1 presentan casi un 100% de retención del alargamiento a la rotura, mientras que la muestra del ejemplo comparativo 1 retiene menos del 50% del alargamiento original.

Ejemplos 2-6 y ejemplo comparativo 2:

- 10 Se evalúan seis copolímeros de EP diferentes como componentes de combinación para HIPS. Se añade cada uno en el reactor al HIPS a un nivel del 3% en peso en la alimentación al reactor. Las propiedades del copolímero de EP y la composición se notifican en las tablas 5A-D.

Tabla 5A

Propiedades del copolímero de EP de composiciones de HIPS y copolímero de EP al 3% en peso

| | Viscosidad Brookfield a 100°C (cP) | Mw (g/mol) | Mn (g/mol) | Tg (°C) | Calor de fusión (J/g) | Cristalinidad (%) |
|-------|---|-------------------|-------------------|----------------|------------------------------|--------------------------|
| CE-2 | 20 | 872 | 456 | -80 | 26 | 9 |
| Ej. 2 | 42 | 1.328 | 626 | -75 | 32 | 11 |
| Ej. 3 | 81 | 1.861 | 813 | -73 | 33 | 11 |
| Ej. 4 | 20 | 848 | 451 | -80 | 2 | 0,8 |
| Ej. 5 | 38 | 1.193 | 590 | -75 | 1 | 0,3 |
| Ej. 6 | 102 | 2.050 | 891 | -74 | 2 | 0,8 |

Tabla 5B

Contenido en etileno y propileno del copolímero de EP en composiciones de HIPS y copolímero de EP al 3% en peso

| | Etileno (% en peso) | Etileno (% en moles) | Propileno (% en peso) | Propileno (% en moles) |
|-------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| CE-2 | 63,7 | 72,5 | 36,3 | 27,5 |
| Ej. 2 | 64,2 | 72,9 | 35,8 | 27,1 |
| Ej. 3 | 63,4 | 72,2 | 36,6 | 27,8 |
| Ej. 4 | 46,2 | 56,3 | 53,8 | 43,7 |
| Ej. 5 | 42,2 | 52,3 | 57,8 | 47,7 |
| Ej. 6 | 46,2 | 56,3 | 53,8 | 43,7 |

5

Tabla 5C

Alargamiento a la rotura con exposición a aceite de maíz para composiciones de HIPS y copolímero de EP al 3% en peso

| | Alargamiento a la rotura sin deformación, 0 días (%) | Alargamiento a la rotura tras 10 días a una deformación del 1% (%) | Porcentaje de alargamiento original a la rotura (%) |
|-------|---|---|--|
| CE-2 | 47 | 3 | 6 |
| Ej. 2 | 48 | 36 | 75 |
| Ej. 3 | 49 | 36 | 73 |
| Ej. 4 | 53 | 47 | 89 |
| Ej. 5 | 52 | 44 | 85 |
| Ej. 6 | 50 | 37 | 74 |

10

Tabla 5D

Perfiles de insaturación del copolímero de EP

| | % en moles de vinilo | % en moles de cis y trans | % en moles de trisustituido cis y trans | % en moles de vinilideno | % de vinilo/insaturación total (R_v) |
|-------|-----------------------------|----------------------------------|--|---------------------------------|---|
| CE-2 | 0,0382 | 0,0009 | 0 | 0,0601 | 38,55 |
| Ej. 2 | 0,0441 | 0,0013 | 0 | 0,0682 | 38,81 |
| Ej. 3 | 0,0159 | 0,0006 | 0,0028 | 0,0243 | 36,41 |
| Ej. 4 | 0,0418 | 0,0016 | 0 | 0,0600 | 40,42 |
| Ej. 5 | 0,0583 | 0,0026 | 0 | 0,0790 | 41,69 |
| Ej. 6 | 0,0508 | 0,0029 | 0,0025 | 0,0628 | 42,72 |

La figura muestra gráficamente la relación entre la viscosidad de copolímeros de EP y su contenido en etileno. El ejemplo comparativo 2 (CE-2) tiene la misma viscosidad Brookfield (20 cP) que el ej. 4 pero difiere notablemente en

el contenido en etileno (el 72,5 frente al 56,3% en moles, respectivamente) y esto, a su vez, da como resultado que el porcentaje de alargamiento original a la rotura aumente desde sólo el 6% hasta el 89% tras 10 días, respectivamente. La figura muestra que el punto de datos CE-2 está a la izquierda de la línea mientras que todos los puntos de datos restantes están a la derecha de la línea.

- 5 Aunque la invención se ha descrito en considerable detalle, este detalle es para el fin de ilustración y no debe interpretarse como una limitación del alcance de la invención tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende (A) un polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto, y (B) un copolímero de etileno/alfa-olefina (EAO) que satisface la relación matemática

$$y \leq 20 + 2,35x$$

5 en la que y es el contenido en etileno en porcentaje en moles (% en moles) del copolímero de EAO, y x es la viscosidad Brookfield en centipoise (cP) a 100°C del copolímero de EAO y la viscosidad es de al menos 1 cP.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero de EAO tiene un contenido en etileno de al menos el 5% en moles y no superior al 85% en moles.

3. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el copolímero de EAO tiene una viscosidad no superior a 1.000 cP a 100°C.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto es al menos uno de poliestireno de alto impacto (HIPS) y acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS).

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de EAO es un copolímero de etileno/propileno (EP).

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el EAO contiene un nivel de insaturación reflejado en una razón de grupos vinilo con respecto a la suma de todas las insaturaciones en el copolímero de al menos 0,03.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el EAO está presente en una cantidad de al menos el 1 por ciento en peso basándose en el peso combinado del polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto y el copolímero de EAO.

8. Composición según la reivindicación 7, en la que dicha cantidad de EAO es del 1 al 5 por ciento en peso basándose en el peso combinado del polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto y copolímero de EAO.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un polímero distinto del polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto y el copolímero de EAO.

10. Composición según la reivindicación 9, en la que el otro polímero es al menos uno de polietileno de densidad baja, polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de densidad media, polietileno de densidad baja lineal, polietileno de densidad alta, polímero de etileno lineal ramificado de manera homogénea, polímero de etileno sustancialmente lineal, polímeros de etileno modificados por injerto, interpolímero de etileno - acetato de vinilo, interpolímero de etileno - ácido acrílico, interpolímero de etileno - acetato de etilo, interpolímero de etileno - ácido metacrílico, ionómero de etileno - ácido metacrílico, homopolímero de polipropileno, copolímero de polipropileno, interpolímero de polipropileno de bloque al azar, copolímero de bloque de poliéter, polímero de copoliéster, éter de polifenileno, polímeros de bloque de poliéster/poliéter, interpolímero de etileno - monóxido de carbono, poli(tereftalato de etileno), polietileno clorado, interpolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), interpolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) y mezclas de dos o más de estos otros polímeros.

11. Procedimiento para mejorar la ESCR de un polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto, comprendiendo el procedimiento la etapa de mezclar con el polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto una cantidad potenciadora de la ESCR de un copolímero de EAO que satisface la relación matemática

$$y \leq 20 + 2,35x$$

en la que y es el contenido en etileno en % en moles del copolímero de EAO y x es la viscosidad Brookfield en cP a 100°C del copolímero de EAO y la viscosidad es de al menos 1 cP.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el copolímero de EAO se mezcla con el polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto antes de o en el momento en que se prepara el polímero mediante polimerización de sus monómeros constituyentes.
13. Procedimiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que el polímero aromático de monovinilideno modificado para impacto y/o el copolímero de EAO es tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.
14. Artículo que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
15. Artículo según la reivindicación 14, en forma de un envase o revestimiento para refrigerador.

