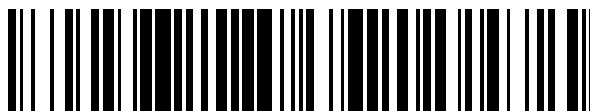


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 702**

51 Int. Cl.:  
**C08L 55/02** (2006.01)  
**C08F 279/04** (2006.01)  
**C08F 279/02** (2006.01)  
**C08L 51/04** (2006.01)  
**C08F 2/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06825474 .7**  
96 Fecha de presentación: **05.10.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1937773**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Composición mejorada de copolímero aromático de monivinilideno modificado con caucho polimerizado en masa**

30 Prioridad:  
**12.10.2005 US 725741 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.10.2012**

73 Titular/es:  
**Styron Europe GmbH  
Zugerstrasse 231  
8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:  
**SHIELDS, Nigel, A.;  
MAES, Dominique;  
JONES, Mary, Ann y  
TRAUGOTT, Thomas, D.**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 388 702 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición mejorada de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa.

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5 Esta invención se refiere a una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa con un equilibrio excelente de propiedades estéticas, físicas y mecánicas, en particular, una combinación mejorada de brillo muy bajo que es consistente a lo largo de la superficie de un artículo fabricado y una buena resistencia al impacto y a un método para preparar dicha composición y artículo.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 Muchos termoplásticos tienen un acabado natural, con alto brillo cuando se moldean por inyección, particularmente composiciones que contienen polímeros estirénicos tales como polímeros en emulsión ABS. Para muchas aplicaciones, el alto brillo es una característica muy deseable y puede ser uno de los factores más importantes en la selección del material. Por otra parte, para muchas otras aplicaciones, tales como aplicaciones para el interior de automóviles y equipos de tecnología de la información, por ejemplo las carcasas de ordenadores y de otros equipos electrónicos, existe una tendencia hacia acabados mates o de bajo brillo, principalmente por razones estéticas así como para la eliminación de etapas costosas de revestimiento y pintura.

15 Con la tendencia reciente hacia un acabado no revestido de las guarniciones del interior de los automóviles tales como los paneles de instrumentos para el propósito de reducir los costes de producción, existen demandas que crecen rápidamente para el desarrollo de partes interiores que tengan una apariencia excelente tal como un buen brillo bajo que proporciona una seguridad mejorada así como un sentimiento de relajación mediante la reducción de la reflexión de la luz. Además, la tendencia reciente para producir partes interiores, tales como paneles de instrumentos, cubiertas de airbag y airbags de rodillas, a partir del mismo material crea una demanda de materiales bien equilibrados en resistencia a impacto y rigidez con el fin de cumplir con los requerimientos mínimos de seguridad.

20 Una técnica para obtener bajo brillo es usar un molde con una superficie texturizada y/o granulada. Los moldes que contienen textura y/o grano se usan incluso para moldear materiales de bajo brillo con el fin de acentuar más el acabado mate. Sin embargo, incluso con un material de bajo brillo un molde texturizado y/o granulado puede no proporcionar resultados óptimos porque las partes no siempre tienen un brillo uniforme a largo plazo. Los cambios en temperatura, presión en la cavidad interna y velocidad de cizallamiento a lo largo de la vía de llenado puede resultar en grados variables de brillo sobre la superficie de la parte.

25 Convencionalmente, las resinas basadas en propileno de uso general de bajo coste se han usado ampliamente como materiales para las guarniciones interiores de los automóviles. Las resinas basadas en polipropileno presentan de forma natural menos brillo que algunos polímeros termoplásticos. Sin embargo, las resinas basadas en propileno son deficientes en varias propiedades, tales como rigidez y resistencia al rayado. Aunque la rigidez y la resistencia al rayado de las resinas basadas en propileno pueden mejorarse en algún grado mediante la adición de materiales de relleno y otros aditivos, el equilibrio global de las propiedades de las resinas basadas en propileno es aún insatisfactorio para las partes interiores de los automóviles.

30 Otros polímeros pueden prepararse fácilmente para presentar bajo brillo mediante la introducción de uno o más constituyentes adicionales o agentes mateantes. Un ejemplo de dicho polímero es un poliestireno de alto impacto que se prepara mezclando polibutadieno con poliestireno. Los grandes dominios de caucho en la fase de poliestireno resultan en un material con bajo brillo. Sin embargo, al igual que con las resinas basadas en propileno el poliestireno de alto impacto no demuestra el equilibrio de propiedades que se necesita para las partes interiores de los automóviles. Además, habitualmente estos agentes mateantes no aseguran una buena replicación de textura y/o grano.

35 Otro termoplástico más inherentemente de bajo brillo es copolímero de acrilonitrilo, estireno, butadieno (ABS) preparado por el proceso de polimerización en masa, en disolución de masa o en suspensión de masa. Estos procesos implican disolver polibutadieno en monómeros de estireno y acrilonitrilo y la reacción de injerto posterior entre estos monómeros y el polibutadieno junto con monómero de acrilonitrilo. Al final de la reacción, se crean partículas relativamente grandes de caucho que pueden contener algo de copolímero estireno-acrilonitrilo ocluido. Se cree que el gran tamaño de las partículas de estos dominios de caucho es responsable del acabado de bajo brillo de la superficie de dichos productos. ABS en masa proporciona un equilibrio excelente de propiedades incluyendo impacto ambiente y a baja temperatura, rigidez, brillo bajo inherente, resistencia química y procesabilidad. Sin embargo, las resinas ABS en masa convencionales pueden demostrar gradientes de brillo a lo largo de la longitud de una parte moldeada por inyección, especialmente una parte con textura y/o grano, debido a un brillo inherente que no es lo suficientemente bajo y a una pobre replicación de la textura y/o grano.

45 Los intentos para mejorar la capacidad de ABS para demostrar brillo muy bajo y un brillo consistente a lo largo de la superficie de una parte moldeada con textura y/o grano se han hecho mezclando ABS con una o más resinas adicionales, tales como policarbonato (PC), tereftalato de polibutadieno (PBT), tereftalato de polietileno (PET) o

poliamidas. Sin embargo, estas mezclas resultan típicamente en un coste incrementado de la resina, densidad más alta, impacto a temperaturas bajas más pobre, estabilidad dimensional más pobre, sensibilidad al agua, requieren una etapa de mezclado y/o inestabilidad al moldeo a temperaturas elevadas.

- 5 A la vista de las deficiencias de los materiales usados para las partes interiores de los automóviles o aplicaciones de equipos de tecnología de la información sería deseable tener una resina que proporcione un buen equilibrio de propiedades tales como procesabilidad, rigidez, resistencia a impactos y resistencia química que proporcione un brillo muy bajo y una apariencia de brillo bajo consistente a lo largo de la superficie de un artículo fabricado que tiene textura y/o grano.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

- 10 De acuerdo con esto, la presente invención es dicha resina deseable que permite un buen equilibrio de procesabilidad, rigidez, impacto y resistencia química combinado con un brillo muy bajo y una apariencia de brillo bajo consistente a lo largo de la superficie de un artículo fabricado con una textura y/o grano. Lo siguiente son realizaciones de la presente invención:

- 15 Realización 1. Una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa que comprende:

(i) una fase de matriz continua que comprende un copolímero de un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado que tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 150 kg/mol y

- 20 (ii) un componente de caucho dispersado como partículas discretas de caucho en la matriz que comprende tener un contenido de polibutadieno de al menos 12 por ciento en peso como se determina por análisis de infrarrojo,

en el que el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho tiene un módulo de almacenamiento (G') de entre 2.000 a 5.000 Pascales, el tamaño medio de partículas de caucho es entre 1,5 a 2 micrómetros como se determina por Contador Coulter, un módulo elástico de al menos 1.400 MPa como se determina por ISO 527-2, y un Charpy con entalla a 23<sup>o</sup>C como se determina por DIN 53453 de al menos 11 kJ/m<sup>2</sup>.

- 25 Realización 2. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que el nitrilo etilénicamente insaturado es de 10 a 35 por ciento en peso del copolímero.

- 30 Realización 3. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que el monómero aromático de monovinilideno es estireno y el monómero de nitrilo etilénicamente insaturado es acrilonitrilo.

Realización 4. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 que comprende además un comonómero seleccionado de acrilato de n-butilo y/o N-fenil maleimida.

- 35 Realización 5. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que:

(i) el copolímero está presente en una cantidad de 60 a 90,5 por ciento en peso y

(ii) el componente de caucho está presente en una cantidad de 40 a 9,5 por ciento en peso,

en la que los porcentajes en peso se basan en el peso total del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho.

- 40 Realización 6. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que el caucho de polibutadieno comprende un homopolímero de 1,3-butadieno.

Realización 7. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que el componente de caucho comprende un caucho de copolímero en bloque de estireno y 1,3-butadieno.

- 45 Realización 8. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que las partículas de caucho tienen un tamaño medio de partícula de 1,5 micrómetros a 1,9 micrómetros.

- 50 Realización 9. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que las partículas de caucho tienen un tamaño medio de partícula de 1,6 micrómetros a 2 micrómetros.

Realización 10. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que el G' es entre 2.000 a 4.500 Pascales.

5 Realización 11. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 en la que la fase de matriz continua tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 135 kg/mol.

Realización 12. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 1 que comprende además una resina de policarbonato.

Realización 13. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Realización 12 es una mezcla PC/ABS.

10 Realización 14. Un método para preparar una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa que comprende las etapas de:

15 (a) polimerizar por técnicas de polimerización en masa, disolución en masa o suspensión en masa en presencia de un componente de caucho disuelto un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte, formando una fase de matriz continua hasta el grado deseado de conversión en el que

(i) la fase de matriz continua tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 150 kg/mol y

(ii) el componente de caucho se dispersa como partículas discretas de caucho en la matriz que comprende y tiene un contenido de polibutadieno de al menos 12 por ciento en peso como se determina por análisis de infrarrojo,

20 (b) someter la mezcla resultante a condiciones suficientes para eliminar todos los monómeros que no han reaccionado y para entrecruzar el caucho, y

(c) aislar la composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho,

25 en el que el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho tiene un módulo de almacenamiento (G') de entre 2.000 a 5.000 Pascales, el tamaño medio de partículas de caucho es entre 1,5 a 2 micrómetros como se determina por Contador Coulter, un módulo elástico de al menos 1.400 MPa como se determina por ISO 527-2, y un Charpy con entalla a 23°C como se determina por DIN 53453 de al menos 11 kJ/m<sup>2</sup>.

Realización 15. El método de la Realización 14 en el que el monómero aromático de monovinilideno es estireno y el monómero de nitrilo etilénicamente insaturado es acrilonitrilo.

Realización 16. Un método para producir un artículo moldeado o extruido de una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa que comprende las etapas de:

30 (A) preparar una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa:

35 (a) polimerizando por técnicas de polimerización en masa, disolución en masa o suspensión en masa en presencia de un componente de caucho disuelto un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte, formando una fase de matriz continua hasta el grado deseado de conversión en el que

(i) la fase de matriz continua tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 150 kg/mol y

(ii) el componente de caucho se dispersa como partículas discretas de caucho en la matriz que comprende y tiene un contenido de polibutadieno de al menos 12 por ciento en peso como se determina por análisis de infrarrojo,

40 (b) sometiendo la mezcla resultante a condiciones suficientes para eliminar todos los monómeros que no han reaccionado y para entrecruzar el caucho, y

(c) aislando la composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho,

45 en el que el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho tiene un módulo de almacenamiento (G') de entre 2.000 a 5.000 Pascales, el tamaño medio de partículas de caucho es entre 1,5 a 2 micrómetros como se determina por Contador Coulter, un módulo elástico de al menos 1.400 MPa como se determina por ISO 527-2, y un Charpy con entalla a 23°C como se determina por DIN 53453 de al menos 11 kJ/m<sup>2</sup>.

y

(B) moldear o extruir dicha composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho en un artículo moldeado o extruido.

Realización 17. El método de la Realización 16 en el que el artículo moldeado o extruido es una parte de automóvil, una parte de un equipo de tecnología de la información o una lámina.

Realización 18. La composición de la Realización 1 en la forma de un artículo moldeado o extruido.

5 Realización 19. El artículo moldeado o extruido de la Realización 18 es una parte de automóvil, una parte de un equipo de tecnología de la información o una lámina.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 La apariencia de la superficie de un artículo moldeado puede variar, por ejemplo, puede ser suave, texturada, contener un grano o combinaciones de éstas. La superficie de un artículo moldeado es una versión negativa (algunas veces referida como imagen inversa o especular) de la superficie del molde que define la cavidad del molde a partir de la cual se produce el artículo moldeado. Para un artículo que tiene una superficie suave, la superficie del molde está pulida. Tal y como se usa en la presente memoria, una textura es cualquier apariencia de macro superficie en el artículo moldeado, tal como un patrón, estructura, esquema, en el que la profundidad del patrón de la textura en la superficie del molde se mide en milímetros, por ejemplo, de 0,2 a 2 milímetros. Tal y como se usa en la presente memoria, un grano es una apariencia de micro superficie en el artículo moldeado, tal como rugosidad, en el que la profundidad del patrón del grano en el molde se mide en micrómetros, por ejemplo de 1 a 100 micrómetros.

15 Los copolímeros aromáticos de monovinilideno modificados con caucho adecuados empleados en la presente invención comprenden un copolímero aromático de monovinilideno y nitrilo etilénicamente insaturado en una fase de matriz o continua y partículas de caucho dispersadas en la matriz. La fase de matriz o continua de la presente invención es un copolímero que comprende polimerizado en él un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado o un copolímero que comprende polimerizado en él un monómero aromático de monovinilideno, un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado y uno o más monómeros de vinilo que pueden estar copolimerizados con ellos. Copolímero, tal y como se usa en la presente memoria, se define como un polímero que tiene dos o más monómeros interpolimerizados. Estas composiciones se conocen genéricamente como tipo SAN o SAN ya que el poli (estireno-acrilonitrilo) es el ejemplo más común.

20 En la técnica son muy conocidas varias técnicas adecuadas para producir el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho. Los ejemplos de estos procesos de polimerización conocidos incluyen polimerización en masa, disolución en masa o suspensión en masa, conocidos generalmente como procesos de polimerización en masa. Para una buena discusión sobre cómo preparar copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho véase "Modern Styrenic Polymers" de Series In Polymer Science (Wiley), Ed. John Scheirs y Duane Priddy, ISBN 0 471 497525. También, por ejemplo, Patente de los Estados Unidos ("US") 3.660.535; 3.243.481; y 4.239.863.

25 En general, las técnicas de polimerización en masa continuas se emplean ventajosamente para preparar el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en uno o más reactores sustancialmente lineales, de flujo estratificado o denominados de tipo "flujo pistón" tal como se describe en USP 2.727.884, algunas veces referidos como proceso en masa de flujo pistón multizona, que puede o no comprender recirculación de una parte del producto parcialmente polimerizado o, alternativamente, en un reactor de tanque agitado en el que los contenidos del reactor son esencialmente uniformes desde el principio hasta el fin, empleándose generalmente el reactor de tanque agitado en combinación con uno o más reactores de tipo flujo pistón. Alternativamente, un sistema de reactor paralelo, como se enseña en EP 412801, también puede ser adecuado para preparar el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención.

30 Los procesos en masa de flujo pistón multizona incluyen una serie de recipientes de polimerización (o torres), conectados consecutivamente entre sí, proporcionando múltiples zonas de reacción. Un caucho, por ejemplo, caucho de butadieno (estereoespecífico) se disuelve en una mezcla de comonómeros aromáticos de monovinilideno, por ejemplo, estireno (ST) y acrilonitrilo (AN), y la disolución de caucho se alimenta en el sistema de reacción. La polimerización puede iniciarse térmicamente o químicamente y la viscosidad de la mezcla de reacción incrementará gradualmente. Durante el curso de la reacción, el caucho se injertará con polímero ST/AN (SAN injertado) y, en la disolución de caucho, también se formará SAN en masa (también referido como SAN libre o SAN matriz o SAN no injertado). En el momento en el que el SAN libre (esto es, SAN no injertado) no pueda "mantenerse" en una "fase" única, continua de la disolución de caucho, empezará a formar dominios de fase SAN. La mezcla de polimerización es ahora un sistema de dos fases. Al avanzar la polimerización, se forma más y más SAN libre, y la fase de caucho empieza a dispersarse como partículas (dominios de caucho) en la matriz del SAN libre siempre creciente. Eventualmente, el SAN libre se vuelve una fase continua. Esto es realmente una formación de un sistema de emulsión aceite en aceite. Parte del SAN matriz también se ocluye en el interior de las partículas de caucho. Esta etapa se denomina habitualmente como inversión de fase. La inversión pre-fase significa que el caucho es una fase continua y que no se forman partículas de caucho, y la inversión post fase significa que sustancialmente toda la fase de caucho se ha convertido en partículas de caucho y que hay una fase de SAN continua. Después de la inversión de fase, se forma más SAN matriz (SAN libre) y, posiblemente, las partículas de caucho ganan más SAN injertado.

Una alimentación con un monómero funcional tal como N-fenilmaleimida que incrementa la T<sub>g</sub> de la matriz y también la resistencia al calor del producto puede añadirse en una o más localizaciones a lo largo del proceso de polimerización, pudiendo ser la o las localizaciones la misma o diferente de donde se añaden los monómeros de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo véase US 5.412.036 y 5.446.103.

5 Cuando se obtienen un nivel de conversión de monómero deseable y una matriz SAN con una distribución de peso molecular deseada, la mezcla de polimerización se somete a condiciones suficientes para entrecruzar el caucho y eliminar todo el monómero que no ha reaccionado. Dicho entrecruzamiento y eliminación del monómero que no ha reaccionado, así como la eliminación de diluyente o disolvente, si se emplea, y otros materiales volátiles se lleva a cabo ventajosamente empleando técnicas de desvolatilización convencionales, tales como introducir la mezcla de polimerización en una cámara de desvolatilización, vaporizar el monómero y otros volátiles a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 170<sup>o</sup> a 300<sup>o</sup>C y/o bajo vacío y eliminarlos de la cámara. Finalmente, el polímero se extruye y se obtienen gránulos de ABS en masa de un peletizador.

15 Las temperaturas a las que se lleva a cabo lo más ventajosamente la polimerización son dependientes de una variedad de factores incluyendo el iniciador específico y el tipo y concentración del caucho, comonómeros, sistema del reactor (por ejemplo, lineal, paralelo, recirculación) y disolvente de la reacción, si existe, empleado. En general, las temperaturas de polimerización de 60<sup>o</sup>C a 160<sup>o</sup>C se emplean antes de la inversión de fase empleándose temperaturas de 100<sup>o</sup>C a 190<sup>o</sup>C posteriormente a la inversión de fase. La polimerización en masa a dichas temperaturas elevadas se continúa hasta que se obtiene la conversión deseada de los monómeros a polímero. Generalmente, se desea la conversión (referida también algunas veces como porcentaje de sólidos) de 55 a 90, preferiblemente 60 a 85, por ciento en peso de los monómeros añadidos al sistema de polimerización (esto es, los monómeros añadidos en la alimentación y cualquier corriente adicional, incluyendo cualquier corriente de reciclado) a polímero. El porcentaje de sólidos es la proporción del peso de los sólidos (por ejemplo, caucho más matriz (co)polímero) respecto al peso de la mezcla de reacción (por ejemplo, monómero(s) no polimerizado(s)) expresada como porcentaje en cualquier tiempo especificado durante la reacción de polimerización.

25 Para sintetizar el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho con alto rendimiento por el proceso en masa, cuatro aspectos son esenciales entre muchos otros. Estos aspectos son injertar el sustrato de caucho antes de la inversión de fase, formación de partículas o dimensionamiento durante la inversión de fase, construcción de peso molecular y distribución del peso molecular de la matriz y entrecruzamiento de la partícula de caucho en el punto de finalización de la polimerización en masa.

30 Alternativamente, se emplea una combinación de técnicas de polimerización en masa y suspensión. Usando dichas técnicas, después de la inversión de fase y posterior estabilización de tamaño de las partículas de caucho, el producto parcialmente polimerizado puede suspenderse con o sin monómeros adicionales en un medio acuoso que contiene un iniciador polimerizado y posteriormente se completa la polimerización. El copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho se separa posteriormente del medio acuoso por acidificación, centrifugación o filtración. El producto recuperado se lava con agua y se seca.

35 El grado de brillo bajo y la consistencia de la apariencia de brillo bajo de un artículo fabricado está influida por (1) el brillo inherente del material a partir del que se moldea y (2) lo bien que el material replica la textura y/o grano de la superficie del molde.

40 El brillo de un artículo hecho a partir de un copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho es parcialmente el resultado de las condiciones del moldeo bajo las que el artículo se fabrica (por ejemplo, moldeo por inyección). Sin embargo, para una condición de moldeo dada, el tamaño (medio) de partícula del caucho (diámetro) del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho es un factor contribuyente principal a su brillo inherente. El brillo tiende a disminuir con un tamaño de partícula creciente. La resistencia al impacto también está relacionada con el tamaño de la partícula de caucho. Si el tamaño de la partícula de caucho es demasiado pequeño o demasiado grande, el impacto disminuye. El tamaño de partícula de caucho está influido por muchos parámetros, viscosidad del caucho, injerto, viscosidad de la matriz, temperatura de polimerización y cizalla por nombrar algunos.

50 A no ser que se indique otra cosa, las medidas de brillo especular o de brillo de las que se informa en la presente memoria se determinan según ISO 2813. La preparación de la muestra para la determinación del brillo se describe más adelante en la presente memoria y la etapa de la medida se lleva a cabo en un Reflectómetro Dr. Lange, reflectómetro de tipo RB3. El brillo especular se define como la proporción de la cantidad de luz reflejada, en la dirección del espejo, de la superficie de la muestra respecto a la cantidad de luz reflejada de vidrio con un índice de refracción de 1,567, ambas medidas bajo condiciones idénticas. El brillo inherente puede determinarse según el método Brillo<sub>inferior</sub> (descrito más adelante en la presente memoria) en una placa moldeada a partir de un molde con una superficie pulida. Preferiblemente, el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención tiene un brillo inherente o Brillo<sub>inferior</sub> igual a o menor de 25 por ciento, más preferiblemente igual a o menor de 20 por ciento e incluso más preferiblemente igual a o menor de 17 por ciento.

55 En un artículo moldeado con textura y/o grano, una pobre replicación de la textura y/o grano puede resultar en una apariencia más brillante. Si la textura y/o grano se replica bien en algunas áreas del artículo moldeado y no tan bien en otras áreas del artículo moldeado, resulta una apariencia de brillo inconsistente a lo largo del artículo. Esta

inconsistencia del brillo es estéticamente inaceptable para muchas aplicaciones de artículo moldeado tales como partes interiores de los automóviles. El tamaño de las partículas de caucho puede ser importante para mantener un brillo consistente bajo condiciones o en localizaciones de la parte en las que la replicación de la textura y/o grano es pobre. Aunque las deficiencias en la replicación del molde pueden compensarse en algún grado por el brillo inherente del material, una buena replicación de la textura y/o grano es deseable para una apariencia de brillo muy bajo que es consistente a lo largo de la superficie de un artículo fabricado. La capacidad de un material para replicar una textura en un molde parcialmente es, como el brillo intrínseco, el resultado de las condiciones de moldeo bajo las cuales se fabrica el artículo. Sin embargo, para una condición de moldeo dada, los Solicitantes han determinado que el comportamiento viscoelástico del material, específicamente su módulo de almacenamiento (indicado como  $G'$ ), es un factor contribuyente importante para un brillo bajo consistente a lo largo de una parte moldeada por inyección.

El módulo de almacenamiento es la proporción de la tensión de cizalla a elongación (deformación) cuando se aplica deformación dinámica (sinusoidal) y los valores  $G'$  discutidos más adelante en la presente memoria, y a no ser que se indique otra cosa, se miden en dispositivos de placa paralelas en un espectrómetro mecánico dinámico.  $G'$  se refiere a la elasticidad del fundido de polímero. La elasticidad del fundido resulta del deseo de un polímero de mantener un estado enrollado aleatorio preferido. Cuando un polímero viscoelástico se deforma, el polímero de bajo peso molecular puede fluir fácilmente de nuevo hacia el estado enrollado aleatorio, ya que la movilidad del polímero es una función de la longitud de la cadena y la estructura en el fundido (por ejemplo, entrelazados de la cadena). El polímero de alto peso molecular es menos móvil, se entrelaza más y almacenará la energía en lugar de perderla en el flujo viscoso. La estructura en un fundido de polímero proviene de los entrelazamientos, entrecruzamiento, ramificación o la disposición de un copolímero en bloque.  $G''$ , el módulo de pérdida, también determinado en medidas dinámicas (sinusoidales) se refiere al comportamiento viscoso. Así,  $G'$  y  $G''$  juntos proporcionan una idea de la naturaleza dual del fundido de polímero (parcialmente sólido elástico y parcialmente fluido viscoso).

Las medidas de  $G'$  y  $G''$  proporcionan información sobre la estructura del polímero y pueden estar relacionadas con la distribución de peso molecular, entrecruzamiento. Una buena discusión del módulo de almacenamiento puede encontrarse en Polymer Rheology (Marcel Dekker, Inc.), Lawrence Nielsen, Nueva York, 1977 y Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volumen 16 (Wiley & Sons), segunda edición, páginas 117 a 132, 1989.  $G'$  puede determinarse por Análisis Mecánico Dinámico (DMA) y los valores de  $G'$  se indican generalmente en Pascales (Pa).

El  $G'$  del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención es preferiblemente igual a o mayor de 2.000 Pa, alternativamente igual a o mayor de 2.500 Pa y alternativamente igual a o mayor de 3.000 Pa. El  $G'$  del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención es preferiblemente igual a o menor de 5.000 Pa, alternativamente igual a o menor de 4.500 Pa y alternativamente igual a o menor de 4.000 Pa.

Preferiblemente, los artículos moldeados por inyección que tienen textura y/o grano que comprenden el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención, cuando se inspeccionan visualmente, demuestran gradientes de brillo mínimos a lo largo de la parte, más preferiblemente no presentan gradientes de brillo a lo largo de la parte.

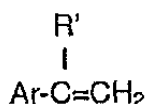
El peso molecular de un polímero está relacionado directamente con los efectos de entrelazado que contribuyen a sus propiedades reológicas. El peso molecular del copolímero de matriz producido en el reactor de injerto durante la producción del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención puede ajustarse por la adición de un agente adecuado de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena, o reguladores de peso molecular, son sustancias que pueden experimentar transferencia de átomo o grupo o una adición-eliminación. Las moléculas orgánicas con hidrógenos lábiles son muy conocidas, por ejemplo, dímero alfa-metil estireno, mercaptanos o tioles tales como n-dodecilmercaptano (nDM) y tioglicolato, disulfuros, disulfuros de ditiauram, monosulfuros, haluros o halocarbonos, disolventes comunes y determinados compuestos insaturados tales como peróxidos de alilo, haluros de alilo, sulfuros de alilo, tioglicolatos, y terpenos tales como terpinolina. Como agente de transferencia también pueden usarse complejos de metales de transición tales como complejos cobalto(II) porfirina. Los agentes de transferencia de cadena se añaden en una cantidad de 0,00001 a 10 por ciento en peso tomando como base el peso de la mezcla de reacción (esto es, caucho, monómero(s) y disolvente, si lo hay). Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena en la presente invención se añade en una cantidad igual a o mayor de 0,001 por ciento en peso, preferiblemente 0,002, y más preferiblemente 0,003 por ciento en peso tomando como base el peso de la mezcla de reacción. Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena en la presente invención se añade en una cantidad igual a o menor de 0,5 por ciento en peso, preferiblemente 0,4 y más preferiblemente 0,3 por ciento en peso tomando como base el peso de la mezcla de reacción.

El agente de transferencia de cadena puede añadirse todo de una vez en una zona del reactor o preferiblemente puede añadirse en dos o más zonas del reactor. El agente de transferencia de cadena puede añadirse antes de la inversión de fase/durante el dimensionamiento de las partículas de caucho, puede añadirse más después del dimensionamiento de las partículas para ayudar en el control del peso molecular de la matriz, y opcionalmente puede añadirse más posteriormente para afinar el peso molecular/distribución del peso molecular de la matriz. Si la cantidad de agente de transferencia de cadena se añade al principio de la polimerización en la presente invención

(en otras palabras, en un momento en el que el porcentaje de sólidos para la mezcla de reacción es igual al porcentaje en peso del caucho) se añade en una primera cantidad igual a o mayor de 0 por ciento en peso, preferiblemente entre 0,002 y 0,02 por ciento en peso y más preferiblemente entre 0,003 y 0,01 por ciento en peso tomando como base el peso de la mezcla de reacción. La cantidad de agente de transferencia de cadena añadida posteriormente, por ejemplo entre 30 a 40 por ciento de sólidos, preferiblemente 35 por ciento de sólidos, se añade en una segunda cantidad igual a o mayor de 0,03 por ciento en peso, preferiblemente entre 0,03 y 0,1 por ciento en peso, más preferiblemente entre 0,03 y 0,3 por ciento en peso e incluso más preferiblemente entre 0,1 y 0,3 por ciento en peso tomando como base el peso de la mezcla de reacción. Si se añade más agente de transferencia de cadena, por ejemplo entre 40 a 50 por ciento de sólidos, preferiblemente 45 por ciento de sólidos, se añade en una tercera cantidad igual a o mayor de 0,03 por ciento en peso, preferiblemente entre 0,03 y 0,05 por ciento en peso, más preferiblemente entre 0,03 y 0,1 por ciento en peso e incluso más preferiblemente entre 0,05 y 0,1 por ciento en peso tomando como base el peso de la mezcla de reacción. Por ejemplo, en el proceso de la presente invención, el agente de transferencia de cadena puede añadirse en una cantidad de 0 a 0,05 por ciento en peso al principio de la polimerización, entre 0,03 a 0,3 por ciento en peso a 35 por ciento de sólidos y entre 0,03 a 0,3 por ciento en peso a 45 por ciento de sólidos. El porcentaje en peso del agente de transferencia de cadena está basado en el peso de la mezcla de reacción total que es el peso del caucho, monómero(s) y disolvente si se emplea.

El peso molecular del copolímero de la matriz en el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención depende, entre otras cosas, de cuánto agente de transferencia de cadena se usa y cuándo se añade. Preferiblemente, la cantidad de agente de transferencia de cadena y cuándo se añade al proceso de preparar el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención, es tal que el peso del peso molecular medio ( $M_w$ ) del copolímero de la matriz es igual a o mayor de 90, preferiblemente igual a o mayor de 100, y lo más preferiblemente igual a o mayor de 110. Preferiblemente, la cantidad de agente de transferencia de cadena y cuándo se añade al proceso de preparar el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención, es tal que el peso medio  $M_w$  del copolímero de la matriz es igual a o menor de 150, preferiblemente igual a o menor de 135, más preferiblemente igual a o menor de 125 y lo más preferiblemente igual a o menor de 120. El peso molecular de la matriz, a no ser que se especifique otra cosa, es el peso del peso molecular medio y se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando estándares de poliestireno de peso molecular limitado y se proporciona en unidades de kilogramo por mol (kg/mol).

Los monómeros aromáticos de monovinilideno incluyen los descritos en US 4.666.987; 4.572.819 y 4.585.825. Preferiblemente, el monómero tiene la fórmula:



en la que  $R'$  es hidrógeno o metilo,  $Ar$  es una estructura de anillo aromático que tiene de 1 a 3 anillos aromáticos con o sin sustitución alquilo, halo o haloalquilo, en la que cualquier grupo alquilo contiene 1 a 6 átomos de carbono y haloalquilo se refiere a un grupo alquilo sustituido con halo. Preferiblemente,  $Ar$  es fenilo o alquilfenilo, en el que alquilfenilo se refiere a un grupo fenilo sustituido con alquilo, siendo el fenilo el más preferido. Los monómeros aromáticos de monovinilideno preferidos incluyen: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente paraviniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno y vinil antraceno y mezclas de éstos.

Típicamente, dicho monómero aromático de monovinilideno constituirá de una cantidad igual a o mayor de 50 por ciento en peso, preferiblemente de una cantidad igual a o mayor de 60 por ciento en peso, más preferiblemente de una cantidad igual a o mayor de 65 por ciento en peso y lo más preferiblemente de una cantidad igual a o mayor de 70 por ciento en peso tomando como base el peso total del copolímero de la matriz. Típicamente, dicho monómero aromático de monovinilideno constituirá menos de o igual a aproximadamente 95 por ciento en peso, preferiblemente menos de o igual a 85 por ciento en peso, más preferiblemente menos de o igual a 80 por ciento en peso y lo más preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 75 por ciento en peso tomando como base el peso total del copolímero de la matriz.

Los nitrilos insaturados incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, fumaronitrilo y mezclas de éstos. El nitrilo insaturado se emplea generalmente en el copolímero de la matriz en una cantidad igual a o mayor de 5 por ciento en peso, preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 10 por ciento en peso, más preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 15 por ciento en peso y lo más preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 20 por ciento en peso tomando como base el peso total del copolímero de la matriz. El nitrilo insaturado se emplea generalmente en el copolímero de la matriz en una cantidad menor de o igual a 50 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor de 45 por ciento en peso, más preferiblemente menor de o igual a 35 por ciento en peso y lo más preferiblemente menor de o igual a 30 por ciento en peso tomando como base el peso total del copolímero de la matriz.



Otros monómeros de vinilo también pueden incluirse en forma polimerizada en el copolímero de la matriz, incluyendo 1,3 dienos conjugados (por ejemplo, butadieno, isopreno); ácidos monobásicos alfa-o beta-insaturados y derivados de éstos (por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico) y los ésteres correspondientes de éstos tales como metilacrilato, etilacrilato, n-butil acrilato, iso-butil acrilato, metil metacrilato); haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo; cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo; ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y anhídridos y derivados de éstos, tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, maleatos o fumaratos de dialquilo, tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, los fumaratos correspondientes, N-fenil maleimida (NPMI). Estos comonómeros adicionales pueden incorporarse en la composición de varias maneras incluyendo, interpolimerización con el copolímero de la matriz aromático monovinilideno y nitrilo etilénicamente insaturado y/o polimerización en componentes poliméricos que pueden combinarse, por ejemplo, mezclarse en la matriz. Si están presentes, la cantidad de dichos comonómeros será generalmente igual a o menor de 20 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o menor de 10 por ciento en peso y lo más preferiblemente menor de o igual a 5 por ciento en peso tomando como base el peso total del copolímero de la matriz.

El copolímero de la matriz está presente en una cantidad igual a o mayor de 60 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor de 70 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o mayor de 75 por ciento en peso, incluso más preferiblemente igual a o mayor de 80 por ciento en peso y lo más preferiblemente igual a o mayor de 82 por ciento en peso tomando como base el peso del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho. El copolímero de la matriz está presente en una cantidad igual a o menor de 90,5 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor de 90 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o menor de 89 por ciento en peso, y lo más preferiblemente igual a o menor de 88 por ciento en peso tomando como base el peso del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho.

Varios cauchos son adecuados para usarse en la presente invención. Los cauchos incluyen cauchos de dieno, cauchos de etileno propileno, cauchos de etileno propileno dieno (EPDM), cauchos de copolímero de etileno, cauchos de acrilato, cauchos de poliisopreno, cauchos que contienen halógenos, y mezclas de éstos. También son adecuados interpolímeros de monómeros que forman cauchos con otros monómeros copolimerizables.

Los cauchos preferidos son cauchos de dieno tales como polibutadieno, poliisopreno, polipiperileno, policloropreno, o mezclas de cauchos de dieno, esto es, cualesquiera polímeros de caucho de uno o más 1,3-dienos conjugados, prefiriéndose especialmente 1,3-butadieno. Dichos cauchos incluyen homopolímeros y copolímeros de 1,3-butadieno con uno o más monómeros copolimerizables, tales como monómeros aromáticos de monovinilideno como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, prefiriéndose el estireno. Los copolímeros preferidos de 1,3-butadieno son cauchos en bloque o en bloque cónicos de al menos 30 por ciento en peso de caucho de 1,3-butadieno, más preferiblemente de 50 por ciento en peso, incluso más preferiblemente de 70 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 90 por ciento en peso de caucho de 1,3-butadieno y hasta 70 por ciento en peso de monómero aromático de monovinilideno, más preferiblemente hasta 50 por ciento en peso, incluso más preferiblemente hasta 30 por ciento en peso y lo más preferiblemente hasta 10 por ciento en peso de monómero aromático de monovinilideno, pesos basados en el peso del copolímero de 1,3-butadieno.

Los copolímeros en bloque lineales pueden representarse por una de las fórmulas generales siguientes:

$$S-B;$$

$$S_1-B-S_2;$$

$$B_1-S_1-B_2-S_2;$$

en las que S, S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub> son bloques de polímero no elástico de un monómero aromático de monovinilideno, con los mismos o diferentes pesos moleculares y B, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son bloques de polímero elastomérico basados en un dieno conjugado, con los mismos o diferentes pesos moleculares. En estos copolímeros en bloque lineales, los bloques de polímero no elástico tienen un peso molecular de entre 5.000 y 250.000 y los bloques de polímero elastomérico tienen un peso molecular de entre 2.000 y 250.000. Las partes cónicas pueden estar presentes entre los bloques de polímero, S, S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub> y B, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>. En la parte cónica el paso entre los bloques B, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> y S, S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub> puede ser gradual en el sentido de que la proporción de monómero aromático de monovinilideno en el polímero de dieno se incrementa progresivamente en la dirección del bloque de polímero no elastomérico, mientras que la parte del dieno conjugado disminuye progresivamente. El peso molecular de las partes cónicas es preferiblemente entre 500 y 30.000. Estos copolímeros en bloque lineales se describen por ejemplo en US 3.265.765 y pueden prepararse por métodos muy conocidos en la técnica. Detalles adicionales de las características físicas y estructurales de estos copolímeros se proporcionan en B.C. Allport et al. "Block Copolymers", Applied Science Publishers Ltd., 1973.

Los cauchos empleados preferiblemente en la práctica de la presente invención son aquellos polímeros y copolímeros que presentan una temperatura de transición de segundo orden, algunas veces referida como la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), para el fragmento de dieno que no es mayor de 0°C y preferiblemente no mayor de -20°C como se determina usando técnicas convencionales, por ejemplo, el Método de Ensayo ASTM D 746-52 T. T<sub>g</sub> es la temperatura o intervalo de temperatura a la que un material polimérico muestra un cambio

abrupto en sus propiedades físicas, incluyendo, por ejemplo, fuerza mecánica. Tg puede determinarse por calorimetría de escaneo diferencial (DSC).

El caucho en el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención está presente en una cantidad igual a o mayor de 9,5 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor de 10 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o mayor de 11 por ciento en peso e incluso más preferiblemente igual a o mayor de 12 por ciento en peso tomando como base el peso del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho. El caucho en el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención está presente en una cantidad igual a o menor de aproximadamente 40 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor de 30 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o menor de 25 por ciento en peso, incluso más preferiblemente igual a o menor de 20 por ciento en peso y lo más preferiblemente igual a o menor de 18 por ciento en peso tomando como base el peso del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho.

Las estructuras preferidas para el caucho dispersado en el copolímero de la matriz son uno o más cauchos ramificados, uno o más cauchos lineales o combinaciones de éstos. Los cauchos ramificados, así como los métodos para su preparación, se conocen en la técnica. Los cauchos ramificados representativos y los métodos para su preparación se describen en la Patente de Gran Bretaña No. 1.130.485 y en *Macromolecules*, Vol. II, No. 5, p. 8, por R.N. Young y C.J. Fetters.

Un caucho ramificado preferido es un polímero radial o ramificado en estrella, referido comúnmente como polímeros que tienen una ramificación designada. Los cauchos ramificados en estrella se preparan convencionalmente usando un agente de acoplamiento polifuncional o un iniciador polifuncional y tienen tres o más segmentos de polímero algunas veces referidos como brazos, preferiblemente entre tres a ocho brazos, unidos a un único elemento o compuesto polifuncional, representado por la fórmula (segmento de polímero de caucho)<sub>k</sub>Q en el que preferiblemente, k es un número entero de 3 a 8, y Q es un resto de un agente de acoplamiento polifuncional. Los compuestos aniónicos organometálicos son iniciadores polifuncionales preferidos, particularmente los compuestos de litio con grupos alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6</sub> o alquilarilo C<sub>7-20</sub>. Se emplean preferiblemente agentes de acoplamiento orgánicos basados en estaño y polifuncionales; se emplean lo más preferiblemente agentes de acoplamiento polifuncionales basados en silicio. Los brazos del caucho ramificado en estrella son preferiblemente uno o más cauchos de 1,3-butadieno, más preferiblemente son todos del mismo tipo de caucho de 1,3-butadieno, esto es, copolímero(s) de 1,3-butadieno en bloque cónicos, copolímero(s) en bloque de 1,3-butadieno u homopolímero(s) de 1,3-butadieno o una combinación de éstos.

Los métodos para preparar polímeros ramificados en estrella o radiales que tienen una ramificación designada son muy conocidos en la técnica. Los métodos para preparar un polímero de butadieno usando un agente de acoplamiento se ilustran en US 4.183.877; 4.340.690; 4.340.691 y 3.668.162, mientras que los métodos para preparar un polímero de butadieno usando un iniciador polifuncional se describen en US 4.182.818; 4.264.749; 3.668.263 y 3.787.510. Otros cauchos ramificados en estrella útiles en la composición de la presente invención incluyen los enseñados en US 3.280.084 y US 3.281.383.

Los cauchos lineales, así como los métodos para su preparación, son muy conocidos en la técnica. El término "caucho lineal" se refiere a cadenas lineales de monómero o comonómeros polimerizados que incluyen caucho no acoplado o desacoplado en el que uno o dos segmentos poliméricos o brazos se han unido a un agente de acoplamiento multifuncional representado por la fórmula (segmento de polímero de caucho)<sub>k</sub>Q en el que k es un número entero de 1 a 2. Los segmentos del polímero de caucho en un caucho lineal desacoplado que tiene la fórmula (segmento de polímero de caucho)<sub>2</sub>Q pueden ser del mismo tipo, esto es, ambos homopolímeros de 1,3-butadieno, más preferiblemente copolímeros en bloque cónico de 1,3-butadieno y lo más preferiblemente copolímeros en bloque de 1,3-butadieno o pueden ser diferentes, por ejemplo, un segmento de polímero de caucho puede ser un homopolímero de 1,3-butadieno y el otro segmento de polímero un copolímero en bloque de 1,3-butadieno. Preferiblemente, el caucho lineal es uno o más homopolímeros de 1,3-butadieno, más preferiblemente uno o más copolímero en bloque cónico de 1,3-butadieno, lo más preferiblemente uno o más copolímero en bloque de 1,3-butadieno o combinaciones de éstos. Los comonómeros preferidos que comprenden el caucho lineal de copolímero en bloque cónico y/o copolímero en bloque son estireno y butadieno.

Preferiblemente, un caucho de dieno usado en la invención tiene un contenido cis igual a o menor de 99 por ciento y preferiblemente igual a o menor de 97 por ciento. Preferiblemente el contenido cis del caucho de dieno será igual a o mayor de 20 por ciento y preferiblemente igual a o mayor de 37 por ciento en el que el porcentaje en peso cis se basa en el peso del caucho de dieno.

Un caucho preferido es un caucho de 1,3-butadieno que tiene al menos 1 por ciento en peso de 1,2-vinilo y más preferiblemente al menos aproximadamente 7 por ciento en peso de 1,2-vinilo tomando como base el peso del caucho de 1,3-butadieno. Preferiblemente, el caucho de 1,3-butadieno tiene menos de o igual a 30 por ciento en peso de 1,2-vinilo y más preferiblemente menos de o igual a 13 por ciento en peso de 1,2-vinilo tomando como base el peso del caucho de 1,3-butadieno.

Un caucho preferido es un caucho de dieno que tiene un peso de peso molecular medio de al menos 100 kilogramos por mol (kg/mol) y más preferiblemente que tiene un peso de peso molecular medio de al menos 200 kg/mol. Preferiblemente el caucho de dieno tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 900 kg/mol y más preferiblemente un peso de peso molecular medio igual a o menor de 600 kg/mol.

- 5 Un caucho preferido es un caucho de dieno que tiene una viscosidad en disolución de al menos 10 centi Stokes (Cst) (disolución al 10% en estireno) y más preferiblemente una viscosidad en disolución de 20 Cst. Preferiblemente, el caucho de dieno tienen una viscosidad en disolución igual a o menor de 500 Cst y más preferiblemente igual a o menor de aproximadamente 400 Cst.

- 10 El caucho, con polímeros injertados y/o ocluidos si están presentes, se dispersa en la fase de matriz continua como partículas discretas. Las partículas de caucho pueden comprender un intervalo de tamaños que tienen una distribución mono-modal, bimodal o multimodal. El tamaño medio de partícula de una partícula de caucho, tal y como se usa en la presente memoria, se referirá al diámetro de volumen medio. En la mayor parte de los casos, el diámetro de volumen medio de un grupo de partículas es el mismo que el promedio del peso. La medida del diámetro medio de partícula incluye generalmente el polímero injertado en las partículas de caucho y las oclusiones de polímero en las partículas.

- 15 Existe una variedad de métodos para determinar el tamaño medio de la partícula de caucho, por ejemplo dos métodos son un método de dispersión de la luz y un método de Contador Coulter. Diferentes métodos pueden proporcionar diferentes resultados. Por lo tanto, a no ser que se especifique otra cosa, los tamaños preferidos de partículas de caucho descritos y reivindicados en la presente invención se determinan por el método del Contador Coulter que se describe más adelante en la presente memoria. El tamaño medio de partícula de las partículas de caucho es igual a o mayor de aproximadamente 1 micrómetro ( $\mu\text{m}$ ), preferiblemente igual a o mayor de 1,25  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente igual a o mayor de 1,5  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente igual a o mayor de 1,6  $\mu\text{m}$ . El tamaño medio de partícula de las partículas de caucho es igual a o menor de 2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente igual a o menor de 1,9  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente igual a o menor de 1,8  $\mu\text{m}$ . Los tamaños de partícula de caucho demasiado pequeños o demasiado grandes pueden resultar en propiedades de impacto inadecuadas.

- 20 Preferiblemente, la resistencia al impacto de la composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención, como se determina por el método Charpy con entalla, ISO 179 es igual a o mayor de 8 kilo Joule por metro cuadrado ( $\text{kJ/m}^2$ ), más preferiblemente igual a o mayor de aproximadamente 11  $\text{kJ/m}^2$ , aún más preferiblemente igual a o mayor de 15  $\text{kJ/m}^2$  y lo más preferiblemente igual a o mayor de 20  $\text{kJ/m}^2$ .

- 30 El entrecruzamiento del caucho se cuantifica por la proporción de absorbancia de la luz (LAR). En el copolímero modificado con caucho de la presente invención, se prefiere que las partículas de caucho tengan una proporción de absorbancia de la luz preferiblemente igual a o mayor de 0,1, más preferiblemente igual a o mayor de 0,2 y lo más preferiblemente igual a o mayor de 0,3. La proporción de absorbancia de la luz preferida de la fase dispersada es menor de o igual a 0,9, preferiblemente menor de o igual a 0,8, más preferiblemente menor de o igual a 0,7 y lo más preferiblemente menor de o igual a 0,6. La proporción de absorbancia de la luz es la proporción de absorbancia de la luz para una suspensión de las partículas de caucho en dimetilformamida respecto a la absorbancia de la luz para una suspensión de las partículas de caucho en diclorometano, como se describe en los ejemplos siguientes de la presente memoria.

- 40 La proporción de absorbancia de la luz, que es una medida del grado de entrecruzamiento, es dependiente de la cantidad y del tipo del iniciador de la polimerización y de la temperatura y el tiempo de residencia en la etapa de eliminación para los componentes volátiles. También depende de los tipos y cantidades de los monómeros de la matriz, antioxidante, agente de transferencia de cadena. Una proporción de absorbancia de la luz adecuada puede ajustarse por un experto en la técnica eligiendo las condiciones apropiadas para el proceso de producción según el método de prueba y error.

- 45 La composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de la presente invención puede emplearse en mezclas, aleaciones o combinaciones con otras resinas de polímero y/o copolímero, por ejemplo, mezclas con nilons, polisulfonas, poliéteres, poliéter imidas, polifenilén óxidos, policarbonatos o poliésteres. Una combinación preferida es policarbonato y un ABS en masa de la presente invención (PC/ABS). Además, la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho reivindicada también puede contener opcionalmente uno o más aditivos que se usan comúnmente en composiciones de este tipo. Los aditivos preferidos de este tipo incluyen: materiales de relleno, reforzadores, aditivos resistentes a la ignición, estabilizadores, colorantes, antioxidantes, antiestáticos, modificadores del impacto (tales como ABS en emulsión, poliolefina elastómeros, terpolímeros de metilmetacrilato, butadieno y estireno (MBS) y cauchos de acrilato), aceites de silicio, aumentadores del flujo, liberadores del molde, etc. Los ejemplos preferidos de aditivos son materiales de relleno, tales como, arcilla, wollastonita, mica, vidrio o una mezcla de éstos. Además, pueden usarse aditivos de resistencia a la ignición, tales como hidrocarburos halogenados, oligómeros de carbonato halogenados, éteres de diglicidilo halogenados, compuestos organofosforosos, olefinas fluoradas, óxido de antimonio y sales metálicas de azufre aromático, o una mezcla de éstas. Además, pueden usarse compuestos que estabilizan las composiciones de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa frente a la degradación causada por calor, luz y oxígeno, o una mezcla de éstas.

60

Si se usan, dichos aditivos pueden estar presentes en una cantidad de al menos 0,01 por ciento en peso, preferiblemente al menos 0,1 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 1 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 2 por ciento en peso y lo más preferiblemente al menos 5 por ciento en peso tomando como base el peso de la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho.

5 Generalmente, el aditivo está presente en una cantidad menor de o igual a 25 por ciento en peso, preferiblemente menor de o igual a 20 por ciento en peso, más preferiblemente menor de o igual a 15 por ciento en peso, más preferiblemente menor de o igual a 12 por ciento en peso y lo más preferiblemente menor de o igual a 10 por ciento en peso tomando como base el peso de la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho.

10 La composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho de esta invención es termoplástica. Cuando se ablandan o funden por la aplicación de calor, las composiciones de esta invención pueden formarse o moldearse usando técnicas convencionales tales como moldeo por compresión, moldeo por inyección asistida con gas, calandrado, conformado por vacío, termoformado, extrusión y/o moldeo por soplo, solo o en combinación, preferiblemente moldeo por inyección.

15 Algunos de los artículos fabricados incluyen artículos moldeados que requieren una superficie con brillo bajo consistente con textura y/o grano tal como una lámina extruida o una parte moldeada por inyección, especialmente partes de guarnición interior de automóviles y partes de equipos de tecnología de la información, tales como carcasas para ordenadores, periféricos de ordenadores, impresoras, copiadoras, asistentes de datos personales (PDA) y teléfonos móviles.

## 20 EJEMPLOS

Para ilustrar la práctica de esta invención, se muestran a continuación ejemplos de las realizaciones preferidas.

Las composiciones de los Ejemplos 1 a 10 son resinas de terpolímero de acrilonitrilo butadieno estireno producidas en masa en las que 10,2 por ciento en peso de caucho se disuelve en 53,3 por ciento en peso de estireno, 17,5 por ciento en peso de acrilonitrilo, 19 por ciento en peso de etilbenceno y opcionalmente N-fenil maleimida para formar una corriente de alimentación de la reacción. La mezcla se polimeriza en un proceso continuo mientras se agita dicha mezcla. La polimerización ocurrió en un sistema de reactor multietapas en un perfil de temperatura creciente. Durante el proceso de polimerización, parte del copolímero que se forma se injerta en las moléculas de caucho mientras parte de él no se injerta sino que en vez de esto forma el copolímero de la matriz.

Un aparato de polimerización continuo compuesto por cuatro reactores de flujo pistón conectados en serie, en el que cada reactor de flujo pistón está dividido en tres zonas de igual tamaño, teniendo cada zona un control de temperatura separado y equipada con un agitador, se carga continuamente en la zona 1 con una alimentación de 17,8 g/h compuesta por un componente de caucho, estireno, acrilonitrilo y etil benceno, a una velocidad tal que el tiempo total de residencia en el aparato es aproximadamente 7 horas. Se añade 1,1-di(t-butil peroxi) ciclohexano (iniciador TRIGONOX™ 22) a la línea de alimentación al primer reactor, se añade n-dodecilmercaptano (nDM) (agente de transferencia de cadena) a diferentes zonas para optimizar el dimensionamiento de las partículas de caucho y el peso molecular en la matriz. La Tabla 1 contiene detalles adicionales respecto a la composición de la alimentación y las condiciones de la reacción. Después de pasar a través de los cuatro reactores, la mezcla de polimerización se guía a una etapa de separación y de recuperación de monómero usando un precalentador seguido de un desvolatilizador. La resina fundida se hilta y corta en gránulos granulares. Los monómeros y el etil benceno se reciclan y se alimentan al aparato de polimerización.

Las temperaturas para (a) los cuatro reactores son: reactor 1: (Zona 1, 108°C), (Zona 2, 110°C) y (Zona 3, 114°C); reactor 2: (Zona 4, 117°C), (Zona 5, 119°C) y (Zona 6, 121°C); reactor 3: (Zona 7, 124°C), (Zona 8, 131°C) y (Zona 9, 141°C), y reactor 4: (Zona 10, 152°C), (Zona 11, 162°C) y (Zona 12, 173°C). La agitación se ajusta para cada uno de los reactores a 100, 110, 50 y 10 revoluciones por minuto (RPM) para los reactores 1 a 4, respectivamente. Las muestras se ensayan al final de cada reactor para determinar el porcentaje de conversión y se expresan como porcentaje de sólidos tomando como base el peso de la mezcla de reacción.

Los gránulos se usan para preparar muestras de ensayo para propiedades físicas (distintas de las muestras de ensayo para brillo) en una máquina de moldeo por inyección Toyo 90 ton que tiene las condiciones de moldeo siguientes: Temperatura de fusión de 260°C, Temperatura de molde de 77°C, Presión de retención de 9.000 libras por pulgada cuadrada (psi) (62 bares); Tiempo de inyección de 1,63 segundos; Tiempo de retención de 30 segundos; Tiempo de enfriamiento de 60 segundos; y Tiempo del ciclo de 60 segundos.

El contenido de la formulación, características y propiedades del producto de los ejemplos 1 a 10 se proporcionan en la Tabla 1 más adelante. Los porcentajes en peso están basados en el peso de la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho. En la Tabla 1:

55 "TRIGONOX 22" es 1,1-di(t-butil peroxi) ciclohexano disponible en Ciba Specialty Chemicals;

"NPMI" es una disolución al 40 por ciento de N-fenil maleimida en acrilonitrilo;

"nDM" es n-dodecilmercaptano un agente de transferencia de cadena;

"PB" es un polibutadieno cis inferior con una viscosidad Mooney 57 disponible como Dow BSL PB5901;

5 "M<sub>wMatriz</sub>" es el peso de peso molecular medio del copolímero de la matriz medido por determinaciones por cromatografía de permeación en gel usando estándares de poliestireno de peso molecular limitado y un detector de índice de refracción (RI);

10 "RPS<sub>LS230</sub>" es el tamaño de partículas de caucho determinado por un método de dispersión de la luz usando un instrumento de Caracterización de Partículas Coulter Beckman LS-230 y programa informático de Caracterización de Partículas Beckman LS230, versión 3.01: en el que 6-8 gránulos de muestra de polímero se disuelven en aproximadamente 10 ml de DMF y se sonica durante un mínimo de 15 minutos. Se usan los valores de parámetros de modelo óptico siguientes: Índice de refracción de fluido (η<sub>fluido</sub>)-1,431, Índice de refracción "real" de la muestra (η<sub>muestra/real</sub>)-1,570 e Índice de refracción "imaginario" de la muestra (η<sub>muestra/imaginario</sub>)-0,01. Se añaden gotas de la muestra disuelta hasta que el oscurecimiento de la muestra está en el intervalo de porcentaje de 45,0 a 55,0. El tamaño de volumen medio de las partículas se indica;

15 "RPS<sub>CC</sub>" es el tamaño de partícula de caucho indicado como se determina en un Multisizer Coulter II o ILe con el Programa Informático ACCUCOMP™ Versión 2.01 por el método siguiente: aproximadamente 3 gránulos de muestras de polímero (30-70 mg) se disuelven en 5 ml de DMF, usando un baño ultrasónico para agitación durante aproximadamente 15 a 20 minutos. 10 ml de una disolución de electrolito (1 por ciento NH<sub>4</sub>SCN en DMF) se mezcla con 0,2 ml de la disolución de muestra. Usar pie de medida coulter con un tubo Coulter de 20 μm y un material de calibración de 1,16 μm. El indicador del nivel de coincidencia del aparato debe indicar entre 5 y 10 por ciento. Si la lectura está por encima de 10 por ciento, diluir la disolución de la muestra en el matraz con la disolución de electrolito o, si es demasiado baja, añadir más gotas de la disolución de polímero en DMF. El tamaño volumétrico medio de partícula se indica.

20 "M<sub>nMatriz</sub>" es el número de peso molecular medio para el copolímero de la matriz medido por cromatografía de permeación en gel usando estándares de poliestireno con peso molecular limitado, las determinaciones se hicieron con un detector UV RI;

25 "PBD<sub>fir</sub>" es el contenido en polibutadieno en la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho que se mide por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier y se indica en porcentaje en peso tomando como base el peso de la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho;

30 "AN<sub>fir</sub>" es el contenido en acrilonitrilo en la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho que se mide por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier y se indica en porcentaje en peso tomando como base el peso de la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho;

35 "NPM<sub>fir</sub>" es el contenido en N-fenil maleimida en la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho que se mide por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier y se indica en porcentaje en peso tomando como base el peso de la composición del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho;

y

40 "LAR" es la proporción de absorbancia de la luz determinada usando un colorímetro de sonda Brinkmann modelo PC 800 equipado con un filtro de longitud de onda de 450 nm, de Brinkmann Instruments Inc., Westbury, Nueva York, o equivalente, se usa. En un primer vial, una muestra de 0,4 gramos (g) de copolímero modificado con caucho se disuelve en 40 mililitros (ml) de dimetilformamida (DMF). Del primer vial, se añaden 5 ml de la disolución de DMF resultante a un segundo vial que contiene 40 ml de DMF. Del primer vial, se añaden 5 ml de la disolución de DMF resultante a un tercer vial que contiene 20 ml de diclorometano (DCM). La sonda se calibra a cero en DMF puro. Se determinan la absorción de la disolución de DMF en el segundo vial y la absorción de la disolución de DCM en el

45 tercer vial. La proporción de absorbancia de la luz se calcula por la ecuación siguiente:

$$\text{LAR} = \frac{(\text{Absorbancia de la Muestra en DMF})}{(\text{Absorbancia de la Muestra en DCM})}$$

50 Las muestras de grano con brillo de 60 Grados se moldean en una máquina de moldeado por inyección Demag Ergotech 100. Las placas se moldean bajo dos condiciones diferentes referidas como " Brillo<sub>superior</sub> de Grano" y " Brillo<sub>inferior</sub> de Grano". Las dos condiciones se diferencian sólo en la velocidad de la inyección. La condición Brillo<sub>superior</sub> de Grano tiene una velocidad de inyección de 60 mm/seg que resulta en un tiempo de llenado de aproximadamente 0,51 seg y un tiempo global del ciclo de 38 seg. La condición Brillo<sub>inferior</sub> de Grano tiene una velocidad de inyección de 5 mm/seg con un tiempo de llenado de aproximadamente 5,5 seg y un tiempo global del

- ciclo de aproximadamente 43 seg. Las condiciones de moldeo siguientes son las mismas para las condiciones Brillo<sub>superior</sub> de Grano y Brillo<sub>inferior</sub> de Grano: Ajustes de la temperatura del cilindro de la tolva de 50, 235, 240, 245 y 250<sup>0</sup>C; Temperatura de la boquilla de 250<sup>0</sup>C, Temperatura del molde (ambos lados) de 50<sup>0</sup>C; Contrapresión: 7 bares; Presión de retención 56 bares; Tiempo de retención 4 segundos; Presión de conmutación de la cavidad: 200 bares; Tiempo de enfriamiento: 30 segundos; y velocidad de la inyección: 10 centímetros cúbicos por segundo (cm<sup>3</sup>/s).
- Las muestras no de grano con brillo de 60 Grados se moldean en una máquina de moldeo Arburg 28 ton métricas. Las placas se moldean bajo dos condiciones diferentes referidas como " Brillo<sub>inferior</sub> de Grano" y " Brillo<sub>superior</sub> de Grano". Las dos condiciones se diferencian en las temperaturas de moldeo, presión de retención y tiempo de retención. La condición Brillo<sub>inferior</sub> tiene una temperatura de fusión de 235<sup>0</sup>C, una temperatura de molde de 30<sup>0</sup>C, presión de retención de 700 psi (48,3 bares) y un tiempo de retención de 0,1 seg. La condición Brillo<sub>superior</sub> tiene una temperatura de fusión de 250<sup>0</sup>C, una temperatura de molde de 42<sup>0</sup>C, presión de retención de 475 psi (32,8 bares) y un tiempo de retención de 7,0 seg. Las condiciones de moldeo siguientes son las mismas para las condiciones Brillo<sub>inferior</sub> y las condiciones Brillo<sub>superior</sub>: la Contrapresión es 50 psi (3,45 bares), la Velocidad del Tornillo es 1,1 seg y el tiempo global del ciclo es 38 seg.
- Antes de moldear, los materiales se secan durante dos horas a 80<sup>0</sup>C. El brillo se mide en el centro de la placa. Los materiales se inyectan a través de un punto inyectado localizado en el centro del lado corto del molde. La superficie del molde se produce por un inserto de molde. Para las placas sin textura, el inserto de molde es una superficie pulida.
- Los ensayos siguientes se realizan en el Ejemplo 1 a 10 y los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 1:
- "G" es módulo de almacenamiento como se determina en un reómetro ARES de Rheometrics (programa informático Orchestrator versión 6.5.6), corriendo una rampa de temperatura en dispositivos de placa paralelos. Las muestras se moldearon por compresión a 200<sup>0</sup>C. La temperatura se elevó desde 135 a 250<sup>0</sup>C a una velocidad de 3 grados por minuto y las medidas se tomaron usando una velocidad de cizallamiento de 1,0 radian/segundo. El G' se registró a 120 grados C por encima de la Tg de la matriz. La Tg de la matriz se definió mediante una rampa de temperatura de estado sólido, corrida en torsión, en el DMS. El valor del pico tan delta se registró como la temperatura de transición. La rampa de temperatura que define Tg se corrió de 70 a ~ 140<sup>0</sup>C a una velocidad de rampa de 3 grados por minuto y a una velocidad de cizallamiento de 1,0 radian/segundo;
- El " Brillo<sub>inferior</sub> de Grano" se determina por brillo 60<sup>0</sup> Gardner en muestras preparadas de condiciones de Brillo<sub>inferior</sub> (descritas anteriormente en la presente memoria) moldeadas en una placa texturizada con una superficie de grano de aproximadamente 7,8 micrómetros y midiendo aproximadamente 8 cm x 10 cm x 3 mm, 30 minutos después del moldeo, según ISO 2813 con reflectómetro "Dr. Lange RB3";
- El "Brillo<sub>superior</sub> de Grano" se determina por brillo 60<sup>0</sup> Gardner en muestras preparadas de condiciones de Brillo<sub>superior</sub> (descritas anteriormente en la presente memoria) moldeadas en una placa texturizada con una superficie de grano de aproximadamente 7,8 micrómetros y midiendo aproximadamente 8 cm x 10 cm x 3 mm, 30 minutos después del moldeo, según ISO 2813 con reflectómetro "Dr. Lange RB3";
- El "Brillo de Grano Delta" es el valor absoluto de la diferencia entre Brillo<sub>superior</sub> de Grano y Brillo<sub>inferior</sub> de Grano:
- $$\text{Brillo de Grano Delta} = | \text{Brillo}_{\text{superior}} \text{ de Grano} - \text{Brillo}_{\text{inferior}} \text{ de Grano} |$$
- El "Brillo<sub>inferior</sub>" se determina por brillo 60<sup>0</sup> Gardner en muestras preparadas de condiciones de Brillo Inferior (descritas anteriormente en la presente memoria) moldeadas en una placa de superficie lisa midiendo 30 mm x 64 mm, 30 minutos después del moldeo, según ASTM D 2457 con reflectómetro medidor de brillo BYK Gardner micro-tri gloss:
- El "Brillo<sub>superior</sub>" se determina por brillo 60<sup>0</sup> Gardner en muestras preparadas de condiciones de Brillo<sub>superior</sub> (descritas anteriormente en la presente memoria) moldeadas en una placa de superficie lisa midiendo 30 mm x 64 mm, 30 minutos después del moldeo, según ASTM D 2457 con reflectómetro medidor de brillo BYK Gardner micro-tri gloss:
- El "Límite Elástico", "Alargamiento a la Tracción " y "Módulo Elástico" se llevan a cabo según ISO 527-2. Las muestras de ensayo de Tipo 1 de Tracción se acondicionan a 23<sup>0</sup>C y humedad relativa del 50 por ciento 24 horas antes del ensayo. El ensayo se lleva a cabo a 23<sup>0</sup>C usando un ensayador mecánico Zwick 1455;
- La velocidad del flujo fundido "MFR @ 220<sup>0</sup>C y 10 kg" se determina según ISO 1133 en un plastómetro Zwick 4105 01/03 a 220<sup>0</sup>C y una carga aplicada de 10 kg, las muestras se acondicionan a 80<sup>0</sup>C durante 2 horas antes del ensayo;
- La resistencia al impacto " Charpy<sub>23<sup>0</sup>C</sub> con Entalla" se determina según DIN 53453 a 23<sup>0</sup>C; y
- La temperatura de reblandecimiento "Vicat" se determina según ISO 306.

## ES 2 388 702 T3

Las composiciones, características y propiedades del producto para los Ejemplos Comparativos MAGNUM™ 3416 SC y MAGNUM 3525 MT, ambos disponibles en The Dow Chemical Company y el Ejemplo 11 se muestran en la Tabla 2. Los Ejemplos MAGNUM 3416 SC y MAGNUM 3525 MT contienen 6,25 por ciento de concentrado de carbón negro en un vehículo ABS. El Ejemplo 11 es el Ejemplo 10 que contiene 6,25 por ciento de concentrado de carbón negro en un vehículo ABS.

Las muestras de brillo de 60 Grados con grano coloreado se moldean en una máquina de moldeo por inyección Krauss Maffei 250T. Las placas se moldean bajo dos condiciones diferentes referidas como "Brillo<sub>inferior</sub> de Grano Coloreado" y "Brillo<sub>superior</sub> de Grano Coloreado". Las dos condiciones se diferencian en la velocidad de inyección y el tiempo de inyección. Las condiciones del Brillo<sub>inferior</sub> de Grano Coloreado son: Velocidad de inyección: 13 por ciento; y Tiempo de inyección: 4,5 seg. Las condiciones del Brillo<sub>superior</sub> de Grano Coloreado son: Velocidad de inyección: 63 por ciento; y Tiempo de inyección: 1 seg. Las condiciones de moldeo siguientes son las mismas para las condiciones de Brillo<sub>inferior</sub> de Grano Coloreado y Brillo<sub>superior</sub> de Grano Coloreado: Perfil de temperatura del cilindro: 250, 250, 245 y 235 (tolva)°C; Temperatura del molde: 50°C; Presión de retención: 600 bares; y tiempo de retención: 4 seg.

Antes del moldeo, los materiales se secan durante dos horas a 80°C. El brillo se mide en el centro de la placa. Los materiales se inyectan a través de un punto inyectado localizado en el centro del lado corto del molde. Las placas moldeadas miden 147 mm por 208 mm por 3 mm y tienen un grano VW K63.

Las muestras de ensayo de propiedad física y brillo se moldean como se ha descrito anteriormente en la presente memoria. Como puede verse, los ejemplos de la presente invención demuestran un equilibrio excelente de brillo bajo y consistente a lo largo de la muestra de ensayo moldeada con buen módulo de tracción y propiedades de impacto.

Tabla 1

Ejemplo		1*	2*	3	4	5*	6	7	8	9	10
CONDICIONES DEL PROCESO											
Velocidad de la corriente de alimentación de la reacción	Kg/h	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	14,14	17,8
TRIGONOX 22	ppm	120	130	130	130	130	130	130	130	120	130
nDM											
Zona 1	ppm	301	201	100	100	50	100	20	20	110	100
Zona 5	ppm	1.003	1.004	1.003	1.003	1.004	1.003	1.300	1.501	1.300	1.003
Zona 7	ppm	1.200	801	1.201	800	801	800	801	801	950	1.200
NMPI											
Zona 1	g/h							600	600	318	
Zona 2	g/h							600	600	566	
Zona 3	g/h							600	600	566	
Sólidos											
R1	% en peso	21	20	22	21	22	23	22	24	25	22
R2	% en peso	36	34	36	37	39	39	41	42	41	36
R3	% en peso	49	42	49	45	51	52	49	51	52	49
COMPOSICIÓN DEL PRODUCTO											
PB <sub>equilibrio de masa</sub>	%	15,0	14,6	15,1	15,1	15,1	14,7	13,7	13,8	13,7	15,1

ES 2 388 702 T3

PBD <sub>FITR</sub>	%	13,9	14,3	14,8	13,8	16,5	15,1	14,2	13,8	12,9	14,4
AN <sub>FITR</sub>	%	20,1	21,2	21,1	20,7	23,6	22,5	22,4	22,4	20,9	21,2
NPMI <sub>equilibrio de masa</sub>	%							3,6	3,6	3,6	
NPMI <sub>FITR</sub>	%										
CARACTERÍSTICAS DEL PRODUCTO											
RPS <sub>LS230</sub>	µm	8,1	4,4	2,5	2,6	1,6	2,6	2,7	2,3	2,9	2,5
RPS <sub>CC</sub>	µm	3,93	2,32	1,6	1,7	1,34	1,71	1,53	1,54	1,69	1,6
M <sub>n</sub> Matriz	kg/mol	39,3	45	40,7	50	42,1	46,1	46,1	43,9	43,7	45
M <sub>w</sub> Matriz	kg/mol	98,9	111,9	118,8	129	135,1	129,9	129,8	129,2	116,6	124
LAR	índice	0,40	0,42	0,45	0,42	0,48		0,48	0,54	0,48	0,45
PROPIEDADES FÍSICAS											
G'	Pa	2.059	3.878	3.634	2.658	3.940	4.514	3.627	4.609	2.815	3.634
Brillo <sub>inferior</sub> del Grano	%	4,3	4,8	5,5	5,6	6,6	5,5	6,4	6,6	5,7	5,5
Brillo <sub>superior</sub> del Grano	%	4,4	4,6	5,2	5,2	5,3	5,2	5,6	5,7	5,1	5,2
Brillo del Grano Delta	%	0,1	0,2	0,3	0,4	1,3	0,3	0,8	0,9	0,5	0,3
Brillo <sub>inferior</sub>	%	10		16	16	21	16	17	17	14	16
Brillo <sub>superior</sub>	%	23				53	35	39	41	33	
MFR (230 <sup>o</sup> C y 3,8 kg)	g/10 min.	21	16	17	15	14	10	11	11	14	17
Módulo Elástico	MPa	1.140	1.360	1.560	1.540	1.690	1.480	1.630	1.650	1.530	1.560
Resistencia a la Tracción	MPa	23	28	32	32	35	33	36	36	34	32
Alargamiento de Rotura	%	45	75	40	53	14	64	14	15	14	40
Vicat	<sup>o</sup> C	94	95	96	96	96	98	104	103	103	96
Charpy <sub>23<sup>o</sup>C</sub> con Entalla	kJ/m <sup>2</sup>	12	15	16	18	21	20	16	13	12	16

\* No son ejemplos de la presente invención



Tabla 2

Ejemplo		MAGNUM 3416 SC*	MAGNUM 3525 MT*	11
<b>COMPOSICIÓN DEL PRODUCTO</b>				
PBD <sub>FITR</sub>	%	12,5	14,5	14,4
AN <sub>FITR</sub>	%	23,5	24,5	21,2
NPMI <sub>FITR</sub>	%	3,4		
<b>CARACTERÍSTICAS DEL PRODUCTO</b>				
RPS <sub>LS230</sub>	µm	1,0	0,9	2,5
RPS <sub>CC</sub>	µm	1,0	0,8	1,6
M <sub>W</sub> Matriz	kg/mol	146	136	124
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>				
G'	Pa	5.178	5.132	3.634
Brillo <sub>inferior</sub> del Grano Coloreado	%	3,8	3,6	3,0
Brillo <sub>superior</sub> del Grano Coloreado	%	3,2	3,0	3,0
Brillo del Grano Delta	%	0,6	0,6	,0
Módulo Elástico	MPa	2.200	2.200	1.560
Charpy <sub>23°C</sub> con Entalla	kJ/m <sup>2</sup>	14	15	16

\* No son ejemplos de la presente invención

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa que comprende:
  - 5 (i) una fase de matriz continua que comprende un copolímero de un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado que tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 150 kg/mol y
  - (ii) un componente de caucho dispersado como partículas discretas de caucho en la matriz que comprende tener un contenido de polibutadieno de al menos 12 por ciento en peso como se determina por análisis de infrarrojo,
  - 10 en el que el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho tiene un módulo de almacenamiento ( $G'$ ) de entre 2.000 a 5.000 Pascales, el tamaño medio de partículas del caucho es entre 1,5 a 2 micrómetros como se determina por Contador Coulter, un módulo elástico de al menos 1.400 MPa como se determina por ISO 527-2, y un Charpy con entalla a 23°C como se determina por DIN 53453 de al menos 11 kJ/m<sup>2</sup>.
2. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que el nitrilo etilénicamente insaturado es de 10 a 35 por ciento en peso del copolímero.
- 15 3. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que el monómero aromático de monovinilideno es estireno y el monómero de nitrilo etilénicamente insaturado es acrilonitrilo.
4. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 que comprende además un comonómero seleccionado de acrilato de n-butilo y/o N-fenil maleimida.
- 20 5. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que:
  - (iii) el copolímero está presente en una cantidad de 60 a 90,5 por ciento en peso y
  - (iv) el componente de caucho está presente en una cantidad de 40 a 9,5 por ciento en peso,
  - 25 en la que los porcentajes en peso se basan en el peso total del copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho.
6. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que el caucho de polibutadieno comprende un homopolímero de 1,3-butadieno.
7. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que el componente de caucho comprende un caucho de copolímero en bloque de estireno y 1,3-butadieno.
- 30 8. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que las partículas de caucho tienen un tamaño medio de partícula de 1,5 micrómetros a 1,9 micrómetros.
9. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que las partículas de caucho tienen un tamaño medio de partícula de 1,6 micrómetros a 2 micrómetros.
- 35 10. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que el  $G'$  es entre 2.000 a 4.500 Pascales.
11. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 en la que la fase de matriz continua tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 135 kg/mol.
- 40 12. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 1 que comprende además una resina de policarbonato.
13. La composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa de la Reivindicación 12 es una mezcla PC/ABS.
- 45 14. Un método para preparar una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa que comprende las etapas de:

- (a) polimerizar por técnicas de polimerización en masa, disolución en masa o suspensión en masa en presencia de un componente de caucho disuelto un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte, formando una fase de matriz continua hasta el grado deseado de conversión en el que
- 5 (i) la fase de matriz continua tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 150 kg/mol y
- (ii) el componente de caucho se dispersa como partículas discretas de caucho en la matriz que comprende y tiene un contenido de polibutadieno de al menos 12 por ciento en peso como se determina por análisis de infrarrojo,
- (b) someter la mezcla resultante a condiciones suficientes para eliminar todos los monómeros que no han reaccionado y entrecruzar el caucho, y
- 10 (c) aislar la composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho,
- en el que el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho tiene un módulo de almacenamiento ( $G'$ ) de entre 2.000 a 5.000 Pascales, el tamaño medio de partículas del caucho es entre 1,5 a 2 micrómetros como se determina por Contador Coulter, un módulo elástico de al menos 1.400 MPa como se determina por ISO 527-2, y un Charpy con entalla a 23<sup>0</sup>C como se determina por DIN 53453 de al menos 11 kJ/m<sup>2</sup>.
- 15 15. El método de la Reivindicación 14 en el que el monómero aromático de monovinilideno es estireno y el monómero de nitrilo etilénicamente insaturado es acilonitrilo.
16. Un método para producir un artículo moldeado o extruido de una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa que comprende las etapas de:
- 20 (A) preparar una composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho polimerizado en masa:
- (a) polimerizando por técnicas de polimerización en masa, disolución en masa o suspensión en masa en presencia de un componente de caucho disuelto un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte, formando una fase de matriz continua hasta el grado deseado de conversión en el que
- 25 (i) la fase de matriz continua tiene un peso de peso molecular medio igual a o menor de 150 kg/mol y
- (ii) el componente de caucho se dispersa como partículas discretas de caucho en la matriz que comprende y tiene un contenido de polibutadieno de al menos 12 por ciento en peso como se determina por análisis de infrarrojo,
- (b) sometiendo la mezcla resultante a condiciones suficientes para eliminar todos los monómeros que no han reaccionado y para entrecruzar el caucho, y
- 30 (c) aislando la composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho,
- en el que el copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho tiene un módulo de almacenamiento ( $G'$ ) de entre 2.000 a 5.000 Pascales, el tamaño medio de partículas del caucho es entre 1,5 a 2 micrómetros como se determina por Contador Coulter, un módulo elástico de al menos 1.400 MPa como se determina por ISO 527-2, y un Charpy con entalla a 23<sup>0</sup>C como se determina por DIN 53453 de al menos 11 kJ/m<sup>2</sup>
- 35 y
- (B) moldear o extruir dicha composición de copolímero aromático de monovinilideno modificado con caucho en un artículo moldeado o extruido.
17. El método de la Reivindicación 16 en el que el artículo moldeado o extruido es una parte de un automóvil, una parte de un equipo de tecnología de la información o una lámina.
- 40 18. La composición de la Reivindicación 1 en la forma de un artículo moldeado o extruido.
19. El artículo moldeado o extruido de la Reivindicación 18 es una parte de un automóvil, una parte de un equipo de tecnología de la información o una lámina.