

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 490**

51 Int. Cl.:  
**C08L 51/04** (2006.01)  
**C08L 23/06** (2006.01)  
**C08L 53/00** (2006.01)  
**C08F 279/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08746894 .8**  
96 Fecha de presentación: **25.04.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2147050**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54 Título: **Mezclas de brillo controlado de polímero de monovilideno aromático y etileno**

30 Prioridad:  
**04.05.2007 US 927709 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.11.2012**

73 Titular/es:  
**STYRON EUROPE GMBH (100.0%)**  
**Zugerstrasse 231**  
**8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:  
**SALMANG, RODOLFO;**  
**TORRES, ENRIQUE;**  
**CORIJN, RICHARD B. y**  
**POCHON, AUDE**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 391 490 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

Mezclas de brillo controlado de polímero de monovilideno aromático y etileno

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos N° de Serie 60/927.709, presentada el 4 de mayo de 2007.

5 La presente invención se refiere a mezclas mejoradas de una cantidad principal de polímero de monovilideno aromático con una cantidad menor de un polímero de etileno, dichas mezclas se adaptan y se adecuan especialmente para proporcionar artículos con propiedades mejoradas y una superficie de brillo controlada y, en otra realización, para uso en procedimientos de moldeo por soplado y estiramiento. Esta invención, en otra realización, también se refiere a procedimientos de moldeo por soplado y estiramiento por inyección mejorados y artículos  
10 moldeados de soplado por estiramiento por inyección mejorados. En un aspecto, la invención se refiere a artículos moldeados que tienen una combinación de opacidad, apariencia de superficie de brillo controlada, propiedades hápticas y físicas mejoradas en mezclas de monovinilideno aromático/polímero de etileno y artículos preparados a partir de ellos. En otro aspecto, la invención se refiere a procedimientos mejorados para producir artículos moldeados por soplado y estiramiento, incluyendo artículos termoformados, a tasas de producción relativamente  
15 altas y coste reducido a partir de tales mezclas y obtención de artículos con combinaciones de opacidad, estética de superficie de brillo y propiedades físicas mejoradas.

La maquinaria de moldeo por soplado y estiramiento (SBM), incluyendo maquinaria de moldeo soplado por estiramiento por inyección (ISBM) en uso comercial use, se diseña para envasado rápido de moldes de recipientes para bebidas carbonatadas y otros productos. Los ejemplos de procedimientos de moldeo soplado por  
20 estiramiento por inyección se muestran en el documento WO 1996/8356A con PET; en el documento EP 870.593 que recomienda el uso de resinas PET y PC; en el documento JP 07-237,261A que recomienda PE; y en el documento WO 2005/074428A que enseña el reemplazo de PET con PP. También se pueden emplear preformas moldeadas por compresión en los procedimientos de moldeo por soplado y estiramiento como se muestra en los documentos WO 2006/040.631A; WO 2006/040.627A; WO 2005/077.642; y EP 1.265.736. Los polímeros de monovilideno aromático tales como poliestireno (PS) y poliestireno modificado por caucho, de alto impacto (HIPS) se han usado en procedimiento de moldeo por soplado e inyección algo similares en volúmenes relativamente pequeños en aplicaciones de recipientes pequeños específicos (100 mililitros o menos) pero sin éxito con recipientes mayores (mayor que 100 ml) y no con ISBM.

Los productores y usuarios de recipientes están continuamente buscando resinas de menor coste y procedimientos mejorados que se puedan emplear en su maquinaria comercial a altas tasas de producción para producir recipientes adecuados en términos de requerimientos físicos y estéticos para tales recipientes. Las propiedades de resinas claves para cumplir de manera exitosa las necesidades de estos productores de recipientes son combinaciones de capacidad de procesamiento y propiedades físicas que permiten que el equipo de producción existente se desarrolle en tiempos de ciclo relativamente rápidos, sin detenciones en el proceso y proporcionan artículos moldeados con buen comportamiento y propiedades estéticas a altas eficiencias de utilización de resina.  
35

Las resinas de monovinilideno aromático y especialmente poliestirenos modificados por caucho (que están de aquí en adelante en el presente documento se denominan poliestireno de alto impacto o HIPS") son buenos candidatos para aplicaciones de envasado debido a buenas combinaciones de de propiedades que incluyen alto módulo de flexión, baja densidad (posibilidades de bajo peso) y / o buena aceptación en el mercado de recipientes de leche termoconformados donde los recipientes de color blanco son estándar. Sin embargo, en el intento de usar resinas PS o HIPS para producir recipientes opacos de color blanco o de otro color en procedimientos de moldeo por soplado y estiramiento, las resinas pigmentadas con TiO<sub>2</sub> actuales no son muy adecuadas para y / o no se desarrollan tan bien como se desearía en las máquinas de moldeo por soplado y estiramiento donde existen necesidades de ser una combinación de resistencia a la fusión y capacidad de procesamiento. Las diversas deficiencias con resinas de PS or HIPS disponibles en estas aplicaciones por lo tanto incluyen el alto coste de la material prima de TiO<sub>2</sub>; calentamiento por radiación ineficaz de preforma altamente llena; escaso color blanco si los niveles de TiO<sub>2</sub> se reducen para mejorar la etapa de calentamiento por radiación; fricción de superficie entre los artículos de PS o HIPS y carriles de metal que provocan interferencias; y la necesidad de condiciones de procesamiento fuera de las gamas de equipos normales.  
45

Se ha conocido desde hace tiempo que mezcla de polímeros de monovilideno aromático con resinas de polímero de etileno que usa un componente compatibilizante proporciona la compatibilidad o miscibilidad mejorada entre los dos tipos de polímero, normalmente incompatibles. Ha sido un objetivo obtener un producto rentable con una combinación de propiedades físicas que se puedan equilibrar para que satisfaga diversas aplicaciones. Por ejemplo, mezclas de estos tipos se muestran e los documentos EP 195.829; USP 6.723.793; US 2004/115.458A; US 2006/63.887A; y WO 2001/40.374A. Sin embargo, estas mezclas son de manera típica complejas y caras debido a la presencia de un compatibilizante.  
55

En el documento USP 6.027.800 mezclas de polímero de monovilideno aromático modificado por caucho de alto brillo con ciertas resinas de polietileno de alta densidad se preparan con y sin un componente de compatibilización seleccionado entre un intervalo de copolímeros de bloque de estireno/dieno.

También, en el documento CHEMagazin (1997), 7 (5), 16 - 17, los autores desvelaron mezclas de polímeros poliestireno de alto impacto con 28% de HDPE y un compatibilizante no desvelado, con buena capacidad de procesamiento, muy buena resistencia a craqueado por estrés en vapores de ciclopentano y aceite vegetal, y buena adhesión con una espuma de poliuretano dura preparada usando ciclopentano.

5 En una realización la presente invención es una mezcla no compatibilizada que consta esencialmente de (A) entre 90 y 94 por ciento en peso basado en el peso de (A) y (B) de un polímero de monovilideno aromático modificado por caucho, (B) entre 6 y 10 por ciento en peso basado en el peso de (A) y (B) de un polímero de etileno que tiene una densidad en el intervalo de entre aproximadamente 0,87 y aproximadamente 0,98 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ) como se mide por ASTM D 792-03 y (C), aditivos y estabilizantes no poliméricos opcionales. En un aspecto el polímero de etileno se selecciona entre el grupo que consiste en polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, y copolímeros de bloque de olefina y es lo más preferiblemente HDPE. En otro aspecto, el polímero de etileno tiene una densidad de al menos aproximadamente 0,920 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ), preferiblemente al menos aproximadamente 0,940 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ). En un aspecto adicional el polímero de etileno comprende al menos 70 por ciento en peso de etileno.

15 Preferiblemente el componente de polímero de etileno es una resina de HDPE. De manera alternativa el componente de polímero de etileno es un copolímero de bloque de olefina de etileno y octeno que tiene una densidad de entre 0,87 y 0,94 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ).

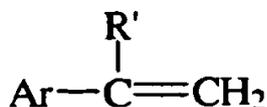
20 En una realización el polímero de monovilideno aromático se ha polimerizado en presencia de al menos un caucho, dicho caucho preferiblemente se selecciona entre el grupo que consiste en cauchos de homopolímero de 1,3-butadieno, cauchos de copolímeros de 1,3-butadieno con uno o más monómeros copolimerizables y las mezclas de dos o más de éstos. En otra realización la mezcla está en la forma de un artículo moldeado que tiene un brillo en superficie de menos de 70%. En una realización alternativa la mezcla está en la forma de un artículo de moldeado por soplado y estiramiento. Otra realización es un artículo de moldeado por soplado y estiramiento preparado a partir de la mezcla de la Reivindicación 1.

25 Una realización adicional de la presente invención es un procedimiento para preparar una mezcla como se ha descrito anteriormente que comprende mezclar por fusión el polímero de etileno y polímero de monovilideno aromático a una velocidad de cizalla de al menos aproximadamente 200 segundos recíprocos (s-1), de manera alternativa que comprende mezclar por fusión el polímero de etileno y polímero de monovilideno aromático bajo una tensión de de cizalla total de al menos aproximadamente 400. De manera alternativa el procedimiento de la invención comprende la etapa de mezclado del polímero de etileno y polímero de monovilideno aromático en la sección de por extrusión por fusión de una máquina de moldeo. Una realización del procedimiento alternativo adicional incluye donde el componente de polímero de etileno se añade al polímero de monovilideno aromático mediante mezcla en seco previa.

35 En comparación las mezclas, procedimientos y artículos moldeados de acuerdo con la presente invención con los de la técnica anterior, se encontró que proporcionaban la oportunidad de mejoras de combinación de propiedades, particularmente en las áreas de tenacidad, apariencia de superficie de brillo controlada por peso del material reducida y / o coloración de color blanco o diferente. Como se usa en el presente documento, el término brillo controlado en referencia a la superficie de artículos moldeados preparados a partir de las mezclas de la presente invención se refiere a un nivel de brillo relativamente bajo de acuerdo con ASTM 523 a 60° en muestras de 40 moldeado por inyección. Esto da como resultado propiedades hápticas o "de tacto" que a menudo se denominan superficie de "tacto suave" y / o en un producto terminado denominado mate en artículos moldeados (tales como muestras de medición e brillo) e incluyendo las preformas que se usan en el procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento, artículos terminados moldeados por soplado y estiramiento y en hoja extrudida.

45 De acuerdo con la presente invención cunado se compara con resinas y recipientes de la técnica anterior, dentro de un establecimiento dado de parámetros, existían mejoras en una o más propiedades deseables mientras que al menos una o más de las otras propiedades. La presente invención proporciona los marcadores de muchos tipos de recipientes con opciones para la eficacia de envase mejorada que significa que se requiere menos peso de resina para fabricar un tamaño de recipiente dado, proporcionando ventajas obvias en términos de coste de materia prima y peso reducido de transporte de recipiente.

50 Los polímeros aromáticos de monovilideno de Componente A (que incluyen tanto homo- como copolímeros) están comercialmente disponibles y se producen mediante polímeroización de monómeros aromáticos de monovinilideno. 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:



55

en la que R' es hidrógeno o metilo, Ar es una estructura de anillo aromático que tiene entre 1 y 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 por halo. preferiblemente , Ar es fenilo o alquilfenilo (en la que el grupo alquilo del anillo fenilo contiene 1 a 10, preferiblemente 1 a 8 y más preferiblemente 1 a 4, átomos de carbono), siendo fenilo el más preferido. Los monómeros aromáticos de monovinilideno típicos que se pueden emplear incluyen: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente para- vinil tolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, vinil antraceno y las mezclas de los mismos siendo estireno el más preferido.

El monómero aromático de monovinilideno se puede copolimerizado con uno o más de un intervalo de otros monómeros copolimerizables. Los comonómeros preferidos incluyen de 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 tal como N-fenilmaleimida, y dienos conjugados y no conjugados. Los copolímeros representativos incluyen copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). Los copolímeros de manera típica contienen al menos aproximadamente 1, preferiblemente al menos aproximadamente 2 y más preferiblemente al menos aproximadamente 5, % en peso de unidades derivadas del comonómero basado en el peso de copolímero. De manera típica, la cantidad máxima de unidades derivadas del comonómero es aproximadamente 40, preferiblemente aproximadamente 35 y más preferiblemente aproximadamente 30, % en peso basado en el peso de copolímero.

El peso molecular medio ponderado (Pm) de los polímeros de monovinilideno aromático usados en la práctica de esta invención puede variar de una forma amplia. por razones de resistencia mecánica, entre otras, de manera típica el Pm es al menos aproximadamente 100,000, preferiblemente al menos aproximadamente 120,000, más preferiblemente al menos aproximadamente 130,000 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 140.000 g/mol. por razones de capacidad de procesamiento, entre otras, de manera típica el Pm es menor o igual que aproximadamente 400.000, preferiblemente menor o igual que aproximadamente 350.000, más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 300.000 y lo más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 250.000 g/mol.

Similar al Pm, el peso molecular promedio en número (Pn) de los polímeros de monovinilideno aromático usados en la práctica de esta invención también puede variar de manera amplia. Del mismo modo por razones de resistencia mecánica, entre otras, de manera típica el Pn es al menos aproximadamente 30,000, preferiblemente al menos aproximadamente 40,000, más preferiblemente al menos aproximadamente 50,000 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 60,000 g/mol. También por razones de capacidad de procesamiento, entre otras, de manera típica el Pn es menor o igual que aproximadamente 130,000, preferiblemente menor o igual que aproximadamente 120.000, más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 110.000 y lo más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 100.000 g/mol.

Junto con los valores de Pm y Pn, la relación de Pm/Pn, también conocida como distribución de polidispersidad o peso molecular, puede variar de manera amplia. De manera típica, esta relación es al menos aproximadamente 2, y preferiblemente mayor o igual que aproximadamente 2,3. La relación de manera típica es menor o igual que aproximadamente 4, y preferiblemente menor o igual que aproximadamente 3. El Pm y Pn se determinan de manera típica mediante cromatografía por permeación de gel que usa un poliestireno estándar para calibración.

Los polímeros y copolímeros de monovinilideno aromático usados en la práctica de esta invención necesitan contener mezclarse o polimerizarse por injerto con uno o más cauchos para formar un polímero o copolímero de monovinilideno aromático de alto impacto, por ejemplo, GPPS o SAN mezclado con un caucho o estireno o injerto de estireno y acrilonitrilo polimerizado con caucho para producir resinas modificadas por caucho tales como HIPS o ABS. El caucho es de manera típica un polímero de caucho no saturado que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) no mayor que aproximadamente 0°C, preferiblemente no mayor que aproximadamente -20°C, como se determina por ASTM D-756-52T. Tg es la temperatura o intervalo de temperatura al que un material polimérico muestra un cambio abrupto en sus propiedades físicas, incluyendo, por ejemplo, resistencia mecánica. Tg se puede determinar mediante calorimetría por barrido diferencial (DSC).

Los cauchos adecuados para uso en la presente invención son los que tienen una viscosidad en solución en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 300 centipoises (300 mPa.s) (cps, 5 por ciento en peso de estireno a 20°C) y viscosidad de Mooney de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 (ML+1, 100C). Los cauchos adecuados incluyen cauchos de dieno, cauchos de bloque de dieno, cauchos de butilo, cauchos de etilen propileno, cauchos de monómeros 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 que forman caucho con otros monómeros copolimerizables. Los cauchos de dieno adecuados incluyen polímeros de 1,3-dienos conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno, o mezclas de dos o más de estos dienos. Los cauchos adecuados también incluyen homopolímeros de 1,3-dienos conjugados e interpolímeros o copolímeros de 1,3-dienos conjugados con uno o más monómeros copolimerizables monoetilénicamente insaturados, por ejemplo, tales homopolímeros o copolímeros de butadieno o isopreno, siendo especialmente preferidos 1,3-butadieno homo- o copolímeros. Tales cauchos también incluyen mezclas de cualquiera de estos cauchos 1,3-dieno. Otros cauchos

incluyen homopolímeros de 1,3- butadieno e incluyen copolímeros de 1,3-butadieno con uno o más monómeros copolimerizables, tales como monómeros aromáticos de monovinilideno como se ha descrito anteriormente, siendo preferido estireno. Los copolímeros preferidos de 1,3-butadieno son de manera aleatoria, cauchos de bloque o de bloque atrapados de al menos aproximadamente 30, más preferiblemente al menos aproximadamente 50, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70, y todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 90, % en peso de 1,3- butadieno, y preferiblemente hasta aproximadamente 70, más preferiblemente hasta aproximadamente 50, incluso más preferiblemente hasta aproximadamente 30, y todavía más preferiblemente hasta aproximadamente 10, % en peso de monómero aromático de monovinilideno, todos los pesos basados en el peso de copolímero de 1,3- butadieno.

Como conocen los expertos en la técnica, los cauchos de 1, 3-dieno pueden además tener unas distribuciones de peso molecular que se optimizan para proporcionar las morfologías de caucho deseadas. Entre otras cosas, se pueden utilizar agentes de acoplamiento adecuados para proporcionar cauchos de mayor peso molecular o un componente de alto peso molecular para una distribución bimodal molecular.

El contenido en caucho del polímero de la composición de monovinilideno aromático modificado por caucho como se usa en el presente documento se mide contando solamente el contenido en dieno del componente del caucho del copolímero y que no incluye ningún monovinilideno copolimerizado u otro monómero no dieno que es parte del caucho de copolímero caucho. En general, el caucho en los polímeros modificados por caucho de esta invención está de manera típica presente en una cantidad de al menos aproximadamente 1, preferiblemente al menos aproximadamente 2 % en peso basado en el peso del polímero modificado por caucho. En el caso de resinas HIPS, las composiciones de polímero aromático de monovinilideno modificado por caucho de acuerdo con la presente invención tendrán de manera típica un contenido en caucho de al menos aproximadamente 1,5 % en peso, preferiblemente al menos 2 % en peso, más preferiblemente al menos 2.5 % en peso y lo más preferiblemente al menos 3 % en peso por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de polímero de monovinilideno aromático modificado por caucho. En el caso de las resinas de ABS correspondientes, el caucho en los polímeros modificados por caucho de esta invención está de manera típica presente en una cantidad al menos aproximadamente 5, preferiblemente al menos aproximadamente 8, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 10 % en peso basado en el peso de polímero modificado por caucho.

El caucho en el polímero modificado por cauchos de esta invención está de manera típica presente en una cantidad menor o igual que aproximadamente 40, preferiblemente menor o igual que aproximadamente 30 % en peso basado en el peso del polímero modificado por caucho. Particularmente en el caso de resinas de HIPS, el caucho en el polímero modificado por cauchos de esta invención está de manera típica presente en una cantidad menor o igual que aproximadamente 15, preferiblemente menor o igual que aproximadamente 12, más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 10, y lo más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 9 % en peso basado en el peso del polímero modificado por caucho. Particularmente en el caso de resinas de ABS, el caucho en los polímeros modificados por caucho de esta invención está de manera típica presente en una cantidad menor o igual que aproximadamente 30 preferiblemente menor o igual que aproximadamente 28 más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 25, y lo más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 20 % en peso basado en el peso del polímero modificado por caucho.

Las resinas de monovinilideno aromático modificadas por caucho de acuerdo con la presente invención pueden utilizar una amplia gama de morfologías, tamaños de partículas promedio y distribuciones de tamaño de partícula para el grupo de partículas de caucho, todos los cuales son conocidos por los expertos en la técnica. Las partículas de caucho dispersadas dentro de la matriz del polímero de monovinilideno aromático modificado por caucho pueden tener uno o más de las morfologías de partículas de caucho conocidas incluyendo morfología de oclusión individuales denominada morfología de partícula núcleo/caparazón o cápsula o morfologías de partículas de caucho más complejas que se conocen en la técnica y tienen estructuras que se pueden describir como celular, enmarañado, oclusiones múltiples, laberinto, espiral, piel de cebolla o círculo concéntrico.

Las partículas de caucho en las composiciones de acuerdo con la presente invención de manera típica tendrán un diámetro de volumen medio de al menos 0,1 micrómetros, preferiblemente al menos 0,5 micrómetros y más preferiblemente al menos 1 micrómetro y de manera típica menor o igual que 10 micrómetros, preferiblemente menor o igual que 8 micrómetros y más preferiblemente menor o igual que 7 micrómetros, y lo más preferiblemente menor o igual que 6 micrómetros. Como se usa en el presente documento, el tamaño o diámetro de partícula de caucho promedio de volumen se refiere al diámetro de las partículas de caucho, incluyendo todas las oclusiones de polímero de monovinilideno aromático dentro de las partículas de caucho. Estos tamaños de partícula se miden mejor usando equipo basado en dispersión de luz como Coulter LS230 para los grandes tamaños de partícula de caucho promedios (> 0,2 micrómetros) o análisis de imagen de microscopio electrónico de transmisión en el caso de menores tamaños de partícula de caucho promedios (< 0,2). Los expertos en la técnica reconocen que diferentes sized grupos de partículas de caucho de tamaño ajustado pueden requerir alguna selección o modificación de técnicas de medición de partícula de caucho para una precisión optimizada. El diámetro de partícula promedio y y otras estadística y porcentajes de partícula de caucho se pueden medir por numerosos medios, incluyendo el instrumento de dispersión de luz y software Beckham Coulter: LS230. El uso de este equipo para esta aplicación se describe en las instrucciones del fabricante y bibliografía y en el JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, VOL. 77 (2000), página 1165, "A Novel Application of Using a Commercial Fraunhofer Diffractometer to Size

Particles Dispersed in a Solid Matrix" por Jun Gao y Chi Wu. preferiblemente, con este equipo y software, el modelo óptico usado para calcular la estadística del tamaño y distribución de partícula de caucho y estadística de distribución es como sigue: (i) Índice de Refracción del Fluido de 1,43, (ii) Índice de Refracción Real de la Muestra de 1,57 y (iii) Índice de Refracción Imaginario de la Muestra de 0.01.

- 5 Los polímeros de monovilideno aromático preferidos incluyen resinas de HIPS que contienen aproximadamente 6 a 8 por ciento en peso de un caucho de polibutadieno caucho en la forma de partículas que tienen un diámetro de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8  $\mu\text{m}$  con productos de este tipo comercialmente disponible de las resinas de HIPS de la marca de La Compañía Dow Chemical bajo las marcas comerciales de STYRON™ A-TECH™ 1200 y STYRON™ A-TECH™ 1175.
- 10 El polímero de etileno de Componente B se selecciona entre un medianamente amplio intervalo de etileno homo- o copolímeros que se pueden mezclar con el polímero de monovilideno aromático y, sin el uso de un compatibilizante, proporcionan mezclas que no se deslaminan en exceso y tienen combinaciones mejoradas de propiedades físicas, incluyendo las combinaciones de propiedades necesarias para uso en el procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento para proporcionar buenas combinaciones de las propiedades del artículo incluyendo propiedades de tenacidad, módulo de tensión, de superficie/hápticas y propiedades de opacidad/blancura. Estos polímeros de etileno incluyen homopolímeros y copolímeros de etileno de al menos 50 por ciento en peso etileno con uno o más comonómeros de alfa olefinas C-3 a C-25 diferentes incluyendo, por ejemplo, propileno, buteno, hexeno y octeno e incluyendo copolímeros de etileno, opcionalmente uno o más de estos comonómeros de alfa olefinas C-3 a C-25 y uno o más monómeros copolimerizables adicionales polimerizados con ellos. Tales monómeros copolimerizables adicionales incluyen, por ejemplo, monómeros de olefina que tienen de 5 a 25 átomos de carbono y ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (tanto mono- como difuncional) así como derivados de estos ácidos, tales como ésteres y anhídridos. Los polímeros de etileno adecuados comprenden al menos 50 por ciento en peso etileno polimerizado en él, más preferiblemente al menos 70 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 80 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 85 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 90 por ciento en peso y lo más preferiblemente al menos 95 por ciento en peso etileno. Los polímeros de etileno especialmente preferidos son homopolímeros de etileno y copolímeros con menos de 50 por ciento en peso de buteno, hexeno u octeno, preferiblemente 30 o menos por ciento en peso, más preferiblemente 20 o menos por ciento en peso, más preferiblemente 10 o menos por ciento en peso, y lo más preferiblemente 5 o menos por ciento en peso. Los polímeros de etileno especialmente preferidos son los homo- and co-polímeros de estructura central de etileno conocidos incluyendo polietilenos de alta densidad; polietilenos de baja densidad; polietilenos lineales de baja densidad y copolímeros de bloque de olefina a base de etileno - o "e-OBC". Los procedimientos para la preparación de todos estos tipos de polímeros se conocen bien en la técnica. Como saben los expertos en la técnica en este área de tecnología, existen diferentes procedimientos para calcular o determinar el contenido de comonómero de copolímeros de etileno que tienen diferentes niveles de precisión. Como se usa en el presente documento, salvo que se especifique de otra manera, el contenido en comonómero de los copolímeros de etileno se mide de acuerdo con RMN de carbono 13. Otros procedimientos que se pueden usar para determinar los niveles de comonómero general incluyen el procedimiento de ASTM FTIR basado en IR (infrarrojo) o procedimiento de balance de masas.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

Como se sabe bien, polietileno de alta densidad (HDPE) se produce en general mediante un procedimiento de polimerización de etileno por catálisis de coordinación, de baja presión, y consiste principalmente en cadenas de polietileno lineales largas. La densidad de este tipo de polímero es al menos aproximadamente 0,940 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) como se determina por el Procedimiento D 792 de Ensayo de ASTM y menor o igual que aproximadamente 0,98  $\text{g}/\text{cc}$ , con un índice de fusión de al menos aproximadamente 0,01 gramos por 10 minutos ( $\text{g}/10 \text{ min}$ ) y menor o igual que 35  $\text{g}/10 \text{ min}$ . Éstos y otros índices de fusión de polímero de etileno mencionados en el presente documento se pueden determinar en general por el Procedimiento D 1238 de Ensayo de ASTM, Condición 190°C/2,16 kg, (también denominado I<sub>2</sub>). Las resinas de HDPE preferidas para uso en las mezclas de acuerdo con la presente invención tendrán una densidad de al menos aproximadamente 0,950 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) y hasta e incluyendo aproximadamente 0,960  $\text{g}/\text{cm}^3$  como se determina por el procedimiento B de ASTM D 792, en muestras preparadas de acuerdo con el Procedimiento C de ASTM D 1928 (fijadas por calor). ASTM D792 proporciona el mismo resultado que ISO 1183. Los resistentes de HDPE adecuados tendrán un índice de fusión de al menos aproximadamente 0,1 y más preferiblemente al menos aproximadamente 1  $\text{g}/10 \text{ min}$  y menor o igual que aproximadamente 25 gramos por 10 minutos; más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 10  $\text{g}/10 \text{ min}$ . Suitable Los HDPE adecuados están comercialmente disponibles como resinas de la marca HDPE KT 10000 UE, HDPE KS 10100 UE y HDPE 35057E de la Compañía Dow Chemical.

40

45

50

Polietileno de baja densidad (LDPE) en general se produce por un procedimiento de polimerización de etileno de alta presión usando un iniciador de radical libre, siendo principalmente cadenas altamente ramificadas. LDPE usualmente tiene una densidad de entre aproximadamente 0,92 y menos de aproximadamente 0,94 gramos por centímetro cúbico y un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de entre 0,01 y 25 gramos por 10 minutos.

55

Polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), también se prefieren como polímeros de etileno de Componente B, son copolímeros de etileno y hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de al menos un monómero de alfa-olefina adicional que tiene entre 3 y 25 átomos de carbono por molécula preparada usando un catalizador de coordinación (Ziegler Natta or metaloceno) y que estructuralmente tiene cadenas de estructura central de etileno lineales con ramificación de cadena corta (del mayor de comonómero de alfa olefina) y opcionalmente cantidades

60

menores de ramificación de cadenas más largas. Los LLDPE preferidos son copolímeros de etileno con cantidades menores de propileno, buteno, hexano u octeno, lo más preferiblemente octeno. La densidad de los LLDPE en general es menor o igual que aproximadamente 0,94 gramos por centímetro cúbico y preferiblemente al menos aproximadamente 0,91 gramos por centímetro cúbico con un índice de fusión en el intervalo de entre 5 aproximadamente 0,01 a aproximadamente 15 gramos por 10 minutos ( $I_2$ ) preferiblemente al menos aproximadamente 1 g/10 min y preferiblemente menor o igual que 5 g/10 min ( $I_2$ ). Los LLDPE preferidos están comercialmente disponibles de la Compañía Dow Chemical como resinas de la marca DOWLEX™, AFFINITY™ y ELITE™.

Los copolímeros de bloque de olefina (OBC) se pueden producir mediante lo que se denomina un procedimiento de polimerización de transferencia de cadena que usa un sistema de catalizador dual que puede proporcionar moléculas de copolímero de bloque de etileno que son principalmente lineales y tienen bloque estadísticos controlados múltiples. Estos bloques preferiblemente comprenden segmentos duros que comprenden etileno y segmentos blandos que comprenden etileno y al menos otro monómero de alfa-olefina adicional que tiene entre 3 y 25 átomos de carbono por molécula. Los comonómeros OBC preferidos incluyen estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil- 1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, o una combinación de los mismos. Los OBC en general tendrán densidades de al menos aproximadamente 0,85 gramos por centímetro cúbico y preferiblemente menor o igual que aproximadamente 0.94 g/cc and a índice de fusión de al menos aproximadamente 0,1 gramos por 10 minutos ( $I_2$ ) y preferiblemente menor o igual que aproximadamente 100 gr/cc. Los OBC preferidos para uso en las mezclas de acuerdo con esta invención tendrán densidades de al menos aproximadamente 0,860, preferiblemente al menos aproximadamente 0,870 gramos por centímetro cúbico. Tales copolímeros de bloque de olefina se muestran por ejemplo en el documento WO2005/090427 y en el documento US 2006/0199930. Los OBC preferidos son copolímeros de etileno y octeno y que tienen contenido en comonómero en el intervalo de 5 a 15 % en moles de octeno.

Se debe también indicar que las mezclas de los tipos anteriores de resinas de polímero de etileno se pueden emplear de manera adecuada como el polímero de etileno en la presente invención.

Para optimizar las propiedades mecánicas y estéticas de las mezclas y artículos hechos de esas mezclas, el polímero de etileno necesita tener una densidad de al menos aproximadamente 0,87, preferiblemente al menos aproximadamente 0,885, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,90, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,920, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 0,940 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ). En realizaciones preferidas, la densidad es preferiblemente menor o igual que aproximadamente 0,98  $\text{g/cm}^3$ , más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 0,97  $\text{g/cm}^3$ , más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 0,965  $\text{g/cm}^3$  y lo más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 0,960  $\text{g/cm}^3$ .

Como se sabe por los que tienen práctica en esta área de tecnología, la precisión de una medición de densidad de un polímero de etileno se pueden efectuar o mejorar diversas técnicas de preparación de muestras así como el procedimiento de medición que se usa. Excepto cuando hay procedimiento diferente descrito anteriormente, tal como en el caso de resinas de alta densidad que tienen una densidad mayor que 0,940 gramos por centímetro cúbico, las densidades de resina e intervalos de densidad que se establecen y reivindican en el presente documento para el polímeros de etileno como se mide por el procedimiento de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-03, Procedimiento B, en isopropanol. Las muestras se midieron dentro de 1 hora de moldeado después de acondicionar en baño de isopropanol a 23 °C durante 8 min para lograr el equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldearon por compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00 Anexo A con un período de calentamiento inicial de 5 min de aproximadamente 190 °C y una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min por el Procedimiento C. La muestra se enfrió hasta 45 °C en la prensa con enfriamiento continuado hasta "enfriamiento hasta el contacto". Como se ha mencionado anteriormente, en el caso de resinas de polietileno de alta densidad que tienen densidades mayores de 0,940, las densidades se determinan por ASTM D 792, procedimiento B, sobre muestras preparadas de acuerdo con ASTM D 1928 (fijada por calor), Procedimiento C.

Con el fin de equilibrar y optimizar las propiedades mecánicas/estéticas, las mezclas de acuerdo con la presente invención comprenden entre aproximadamente 3 y menos de aproximadamente 15 por ciento en peso polímero de etileno basado en (A) y (B). En las realizaciones preferidas, el contenido de polímero de etileno es preferiblemente al menos aproximadamente 4, más preferiblemente al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 6 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 6,5 por ciento en peso polímero de etileno basado en (A) y (B). Con referencia a los límites superiores del intervalo, el polímero de etileno es preferiblemente menor o igual que 12 más preferiblemente menor o igual que 11, más preferiblemente menor o igual que 10 y lo más preferiblemente menor o igual que 9 por ciento en peso polímero de etileno basado en (A) y (B).

El balance del contenido en polímero de la mezcla está entonces entre al menos aproximadamente 85 a aproximadamente 97 por ciento en peso polímero de monovilideno aromático basado en (A) y (B). En realizaciones preferidas, el contenido en polímero de monovilideno aromático es preferiblemente al menos aproximadamente 88, más preferiblemente al menos aproximadamente 89, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 91 por ciento en peso polímero de monovilideno aromático basado en (A) y (B). Con respecto a los límites superiores del intervalo, el polímero de monovilideno aromático es preferiblemente menor o igual que 96 más preferiblemente menor o igual que 95, más preferiblemente menor o igual

que 94 y lo más preferiblemente menor o igual que 93.5 por ciento en peso polímero de monovilideno aromático basado en (A) y (B).

Por el uso del término "no compatibilizado" se entiende que, existen diferentes componentes A y B de polímero de monovinilideno aromático y de etileno modificado por caucho sin agente de compatibilización polimérico añadido o aditivos de compatibilización. Por el término "agente de compatibilización polimérico" significa un componente de polímero adicional separado del de los componente (s) de polímero de monovinilideno aromático y de etileno modificado por caucho que compatibiliza la interfase entre los dos componentes de polímero, teniendo de manera típica unidades o bloques que son de manera separada compatibles con uno de los componentes de polímero. Ejemplos de agentes de compatibilización incluyen injertos de polímeros de olefina polimerizados con anhídrido maleico o polímero de monovinilideno aromático, cauchos de copolímero de di- y tri- bloque de estireno/butadieno y otros copolímeros de injerto.

Los plastificantes conocidos se pueden usar si es necesario o si ya se incluyen en los componentes de polímero de monovinilideno o de etileno aromático. Si se usa, los plastificantes representativos para el componente de polímero de etileno incluyen estearato de calcio y otros plastificantes convencionales de manera típica conocidos y usados en la industria tales como amidas de ácidos grasos. Si se usa, los plastificantes representativos para el componente de polímero de monovinilideno aromático incluyen aceites minerales e hidrocarburos de un único componente tales como ciclohexano y etilbenceno. Los plastificantes también pueden incluir aceites no funcionalizados, no minerales que incluyen tales aceites vegetales como los derivados de cacahuete, de aceite de semilla de algodón, de aceitunas, de colza, de girasol de alto contenido oleico, de palma, y de maíz. Estos aceites no funcionalizados, no minerales también de manera típica incluyen aceites animales que son líquidos en condiciones ambientales, tales como algunos aceites de pescado, aceite de esperma y aceites de hígado de pescado, y pueden incluir manteca, sebo de vaca y mantequilla. Estos aceites no funcionalizados, no minerales se pueden usar solos o en combinación con uno o más aceites minerales o no mineral diferentes. Para los polímeros de monovinilideno aromático de alto Pm (particularmente HIPS por encima de aproximadamente 250.000, o por encima de aproximadamente 300.000, o por encima de aproximadamente 350.000) preferiblemente se añaden plastificantes, preferiblemente a los monómeros y / o caucho a partir del cual se fabrica el polímero de monovinilideno aromático.

La cantidad de plastificante usada en las composiciones de esta invención puede variar, pero de manera típica la cantidad de tal mezcla en la composición es al menos aproximadamente 0,1, preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 y más preferiblemente al menos aproximadamente 1, % en peso basado en el peso total del polímero. Los únicos límites de la cantidad mínima de mezcla de plastificante que se puede usar en las composiciones de esta invención son las establecidas por las consideraciones de coste y prácticas, pero de manera típica la cantidad máxima de la mezcla en estas composiciones no exceden de aproximadamente 10, preferiblemente aproximadamente 5 y más preferiblemente aproximadamente 3, % en peso basado en el peso total del polímero. El plastificante se puede añadir antes y / o después de la formación de los polímeros de monovinilideno.

Además de los componentes del polímero de monovinilideno aromático y polímero de etileno y plastificante opcional, las mezclas de esta invención puede contener componentes aditivos adicionales (diferentes de los compatibilizantes) incluyendo los colorantes conocidos que incluyen tintes y pigmentos, cargas, agentes de nucleación (para el polímero de etileno), agentes de liberación de molde, estabilizantes y absorbentes de IR. Estos otros componentes se conocen en la técnica, y se usan de la misma manera y las cantidades que se usan en polímeros de monovinilideno aromático y mezclas conocidas. En una realización preferida estas mezclas consisten esencialmente en el polímero de monovinilideno aromático y componentes de polímero de etileno y no incluyen cualesquiera cargas añadidas o componentes de polímero.

Las mezclas de acuerdo con la presente invención se pueden preparar mediante cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica para la mezcla o combinación de aditivos o componentes de mezcla en los polímeros de monovinilideno aromático, tal como en diversos tipos de mezcla especializada o equipo de combinación o en otras operaciones unitarias con una etapa de mezclado por fusión, tal como en el tornillo del extrusor de una máquina de moldeado. De manera típica el componente de polímero de etileno más pequeño combinado en el componente de polímero de monovinilideno aromático mayor de acuerdo con técnicas conocidas. Por ejemplo, el polímero de etileno se puede añadir al polímero de monovinilideno aromático en la fase de extrusión después de la recuperación del polímero en la planta, en un extrusor o mezclador de combinación, y / o en el extrusor de la máquina de moldeado por inyección o compresión en la sección de extrusión por fusión de la máquina de moldeado. La combinación de los dos se puede realizar o bien antes con mezcla antes de secar o mediante la medición de alimentaciones separadas de uno o ambos en el aparato de mezcla por fusión.

Se ha encontrado que es muy deseable para la obtención de la combinación de compatibilización de mezcla y superficie de brillo controlada de acuerdo con la presente invención para proporcionar tasas de cizalla relativamente altas y alta tensión de cizalla total o deformación por cizalla total en el procedimiento de mezcla y / o mezclado usado para producir las mezclas de acuerdo con la presente invención. Como conocen los expertos en la técnica, velocidad de cizalla (en segundos recíprocos, s<sup>-1</sup>) es la relación de velocidades de cizalla entre dos capas separadas por una distancia normal (perpendicular) a la dirección de flujo que experimenta el polímero en cualquier

punto dado en el procedimiento. La deformación de cizalla total (sin dimensión) se determina multiplicando el tiempo de residencia de cizallamiento por la velocidad de cizalla. Los procedimientos para los cálculos de estos valores son bien conocidos por los expertos en la técnica y se enseñan en las páginas 52 a 54 (velocidad de cizalla) y la página 79 (cizalla total) en el texto convencional, Rauwendaal, C., Understanding Extrusion, Hanser/ Gardner Publications, 1998.

Se ha encontrado que la deslaminación se redujo o se eliminó y las superficies de brillo controlados se proporcionaron en las mezclas que han experimentado tasas de cizalla de al menos aproximadamente 100 segundos recíprocos ( $s^{-1}$ ), preferiblemente al menos aproximadamente 200, preferiblemente al menos aproximadamente 250 más preferiblemente al menos aproximadamente 300 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 400  $s^{-1}$ . La cantidad de cizalla total proporcionada debe ser al menos aproximadamente 100 (sin dimensión), preferiblemente al menos aproximadamente 200, y más preferiblemente al menos aproximadamente 400. Como se usa en el presente documento el término "cizalla total" incluye la cizalla experimentada durante las etapas del procedimiento de la combinación de moldeado por mezcla, extrusión, e inyección o compresión de una parte o preforma.

Las mezclas de esta invención se pueden usar en la fabricación de diversos artículos, incluyendo recipientes, envasado, componentes para compuestos y aparatos electrónicos del consumidor. Estas mezclas se usan de la misma manera que los polímeros de monovilideno aromático conocidos y mezclas de polímeros de monovilideno aromático, por ejemplo, moldeado por extrusión, inyección y compresión, termoformación. Sin embargo, las mezclas de acuerdo con la invención son especialmente adecuadas para aplicaciones de moldeado por soplado y estiramiento y, en una realización, la presente invención es un procedimiento mejorado de moldeado por soplado por estiramiento. Ejemplos de procedimientos de moldeado por soplado y estiramiento e inyección conocidos adecuados (usando preformas moldeadas por inyección) se muestran en los documentos WO 96/08356A; EP 870,593; JP 07-237,261A; y WO 2005/074428A. El uso de las preformas moldeadas por compresión en procedimientos de moldeado por soplado y estiramiento adecuado se muestran en los documentos WO 2005/077642A; WO 2006/040,631A; y WO 2006/040,627A.

Las mezclas de monómero de monovilideno aromático de acuerdo con la presente invención se usan en estos procedimientos en general de acuerdo con sus condiciones de operación convencionales como se ajusta de acuerdo con lo anterior para uso de las temperaturas y condiciones de procesamiento apropiadas de polímero de monovilideno aromático. En estos procedimientos la preforma se prepara mediante moldeado por compresión o inyección, preferiblemente mediante moldeado por inyección, y usarse en un procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento o bien de una o dos etapas.

El procedimiento de SBM mejorado de acuerdo con la presente invención usa las resinas como se ha descrito anteriormente en la forma de preformas moldeadas por inyección o compresión para proporcionar artículos moldeados por soplado y estiramiento mejorados. Las condiciones preferidas de moldeado de inyección de la preforma preferidas para usar las mezclas de acuerdo con la presente invención en un procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento son presiones de inyección de entre 6895 KPa y 193 MPa (1.000 a 28.000 libras por pulgada cuadrada de manómetro (psig)); preferiblemente a aproximadamente 152 MPa (aproximadamente 22.000 psig) y a temperaturas en el intervalo de entre aproximadamente 170 a aproximadamente 280 °C; preferiblemente a aproximadamente 240°C.

Las condiciones de moldeado por compresión de las preformas para usar las mezclas de acuerdo con la presente invención en un procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento son la fuerza de compresión de entre aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 Newtons (N), preferiblemente a aproximadamente 5000 N y a temperaturas en el intervalo de entre aproximadamente 130 y aproximadamente 190 °C; preferiblemente a aproximadamente 170°C.

El procedimiento de SBM después se puede realizar en el equipo de SBM conocido de acuerdo con las condiciones de procedimiento conocidas como se ajusta de alguna manera para las resinas del polímero de monovilideno aromático de acuerdo con la presente invención.

En un procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento de dos etapas o recalentamiento las preformas se producen en una primera etapa discreta y separada, se retira del procedimiento de moldeado, después se enfría, opcionalmente se almacena y después se administra al procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento. Después, para el moldeado por soplado y estiramiento, la preforma se calienta previamente, se estira y se moldea por soplado en una máquina de moldeado por soplado y estiramiento. La preforma (se moldea o bien por inyección o compresión) y las etapas de SBM pueden tener lugar en diferentes lugares y frecuentemente el moldeador de la preforma vende o distribuye las preformas a un lugar donde se producen los contenidos del recipiente (tales como productos lácteos), donde las preformas se moldean por soplado dando botellas recipientes y se llenan.

De manera alternativa, para hacer que estos procedimientos tengan más eficacia energética, la etapa de moldeado por soplado y estiramiento en las preformas se puede hacer inmediatamente o poco después de la etapa de moldeado de preforma, manteniendo la preforma a la temperatura elevada del procedimiento de moldeado de preforma, de este modo ahorrando al menos algo de calor que se requeriría de otra manera. En tal única estación

de procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento, el moldeado de las preformas y la etapa de moldeado por soplado de la botella se hacen ambos sobre una máquina, de manera típica de un tipo carrusel. Las preformas se moldean en un punto mediante o bien moldeado por inyección o compresión y después (todavía caliente) se moldea por estiramiento y soplado en el molde de la botella. De manera típica se usan para recipientes más pequeños, tales como recipientes de conservas de boca amplia o recipientes de cuidado personal y doméstico.

Para cualesquiera tipos de preformas moldeadas por compresión o inyección y con cualquier procedimiento de una o dos fases, el procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento es similar e implica las mismas series de etapas comunes:

- calendar la preforma - El cuerpo de las preformas se calienta (opcionalmente se mantiene tan caliente como sea posible) a una temperatura de ablandamiento por calor apropiada que se producirá suficientemente en las etapas de estiramiento y moldeado mientras el cuello (o boca o labio) está por debajo de la temperatura para proporcionar apoyo a la preforma durante las etapas de estirado y soplado. El calentamiento se puede realizar mediante cualquier técnica de calentamiento conocida tal como calentamiento por infrarrojos. El calentamiento se puede haber hecho de manera parcial o completa en el procedimiento de moldeado de la preforma para un procedimiento de una fase. De manera alternativa, para un procedimiento de dos fases, el calentamiento se realiza mediante transporte de la preforma a través de calentadores de tipo (s) convencional (es).

- Estirar el cuerpo de la preforma - cuando la preforma ablandada por calor se estira físicamente con un medio de estiramiento tal como un émbolo o obturador, para aproximar la dimensión de longitud del recipiente. El estiramiento se realiza de manera típica a una velocidad de estiramiento de aproximadamente 10 a aproximadamente 450 milímetros por segundo (mm/s); preferiblemente a aproximadamente 200 mm/s y a temperaturas en el intervalo de entre aproximadamente 130 y aproximadamente 190 °C; preferiblemente a aproximadamente 160°C. En la etapa de estiramiento la matriz y partículas de caucho se someten a estirado de alargamiento axial que contribuye a las propiedades mecánicas de los productos de SBM.

- soplar - cuando la presión de fluido, tal como presión de aire, desde el interior del recipiente y opcionalmente vacío desde el exterior configuran la preforma para conformar la forma del molde. La etapa de soplado de manera típica usa una presión de aire de entre aproximadamente 3 (3000 kPa) y aproximadamente 20 bar (20000 kPa); preferiblemente a aproximadamente 8 (8000 kPa) a 12 bar (12000 kPa). Durante la etapa de soplado la matriz y partículas de caucho se someten a estiramiento en la dirección del arco o perpendicular al estiramiento axial que también contribuye a las propiedades mecánicas de los productos de SBM. La temperatura del molde está entre aproximadamente 15 y aproximadamente 45 °C, preferiblemente a aproximadamente 30 °C, durante la presión de soplado y fases de mantenimiento durante los tiempos de enfriamiento que están de manera típica en el intervalo de entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 14 segundos, preferiblemente menos que 5 segundos y más preferiblemente aproximadamente 2 segundos.

- enfriar y expulsar - cuando el recipiente se enfría, se solidifica suficientemente para el contacto físico y manipulación, el movimiento de las cadenas de polímero se bloquea y el recipiente moldeado se retira del aparato de SBM.

Las resinas de mezcla de acuerdo con la invención son también adecuadas para uso en procedimientos de termoformación de hoja extrudida que también se pueden ver como un tipo de procedimiento de moldeado por soplado y estiramiento donde la hoja extrudida es la preforma. Los procedimientos de termoformación se conocen en la técnica y se pueden realizar de diferentes formas, como se enseña por ejemplo en "Technology of Thermoforming"; Throne, James; Hanser Publishers; 1996; p.16 - 29. En un procedimiento de termoformación "positiva" se aplica un gas o presión de aire a la hoja ablandada, la hoja se estira después como una burbuja y un molde macho se pone en la "burbuja". El vacío se aplica para conformar la parte a la superficie del molde macho. En este procedimiento de termoformación el estiramiento/orientación biaxial requerido se realiza principalmente en una etapa donde existe un gas o presión de aire se aplica a la hoja ablandada. La hoja por lo tanto está orientada biaxialmente cuando se estira como una burbuja hasta casi el tamaño de la parte final. La etapa de moldeado después se completa con el vacío y el molde macho para bloquear orientación en la hoja para un buen equilibrio de las propiedades físicas y de apariencia.

En un procedimiento de termoformación "negativo" se aplica un vacío u obturador físico a la hoja ablandada por calor y lleva a la hoja casi al tamaño de la parte final. Entonces, con presión de aire positiva o vacío externo adicional que forma la hoja contra un molde hebra externo, la orientación se bloquea en el polímero y la hoja se forma en el artículo. Esta termoformación negativa proporciona una orientación algo más axial con algo menos de orientación en la dirección del arco.

En evaluaciones adicionales de las mezclas de acuerdo con la invención en artículos moldeados, se ha observado que proporcionan un alto grado deseable, más uniforme y mayor de rugosidad en la superficie incluyendo en la fase de preforma y en la fase de artículo moldeado por soplado y estiramiento. Esto se observa visualmente en la forma de superficies con una apariencia estéticamente deseable "tacto suave" sensación y suavidad, más suave en la naturaleza de un terminado mate. Esto también se muestra en un análisis por barrido óptico de muestras como se muestra en la Fig. 1 donde existen "máximos" mayores y "valles" menores distribuidos de manera uniforme que se

miden en la superficie del material de las mezclas de acuerdo con la presente invención que en una resina de HIPS. Este efecto de rugosidad en la superficie proporciona propiedades beneficiosas de antibloqueo y de liberación de moldes así como ayuda en gran medida a la reducción de la fricción en la manipulación física automática de los artículos moldeados en los aparatos de moldeo y envasado convencionales. Por ejemplo, la rugosidad en la superficie mejora significativamente la capacidad de los artículos para deslizarse a través de otro y a través de otras superficies y mejora la tasa de procesamiento para las preformas que pasan a través y a lo largo de las guías en la máquina de moldeo por soplado y estiramiento que alimentan el aparato.

Como se usa en el presente documento, el término brillo controlado en referencia a la superficie de artículos moldeados preparados a partir de las mezclas de la presente invención se refiere a un nivel de brillo relativamente bajo. El nivel de brillo relativamente bajo deseable también corresponde a un nivel relativamente alto y uniforme de rugosidad en la superficie. Esto da como resultado propiedades hápticas o de "tacto" a menudo denominadas como una superficie de "de tacto suave" y / o en un terminado mate. Preferiblemente, las mezclas de brillo controlado de acuerdo con la presente invención cuando se ensayan para brillo de acuerdo con ASTM 523 a 60° en muestras moldeadas por inyección preparadas de acuerdo con las condiciones estándar de ISO 2897-2, tienen un brillo de menor que aproximadamente 70 unidades de brillo, preferiblemente menor que aproximadamente 60 unidades de brillo, más preferiblemente menor que aproximadamente 55 unidades de brillo y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 50 unidades de brillo.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar diversas realizaciones de la invención.

Como se muestra por los datos en la Tabla 2 más abajo, las mezclas indicadas se prepararon a partir de una resina de HIPS y varias resinas de polímero de etileno. Las resinas de HIPS eran:

- la resina de la marca STYRON™ A-TECH™ 1200, comercialmente disponibles de la Compañía Dow Chemical, que contiene aproximadamente 8 por ciento en peso de un caucho de polibutadieno en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio de 2,5 µm.
- la resina de la marca STYRON™ A-TECH™ 1175, comercialmente disponibles de la Compañía Dow Chemical, que contiene 8 por ciento en peso de un caucho de polibutadieno en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio de 5,5 µm.

Las resinas de polímero de etileno y sus características y propiedades se resumen en las siguientes tablas que incluyen Tabla 1 que enumera varias resinas de polímero de etileno usadas en las Mezclas del Experimento y describiendo la Tabla 2 además dos OBC de desarrollo de etileno con octeno.

Tabla 1 - Componentes de Polímero de etileno

| Resina de Polímero de etileno | Contenido en comonomero    | Densidad (kg/dm <sup>3</sup> ) | MI (2,16 kg/ 190 °C) |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------|
| KS 10100 UE HDPE*             | < 5 % en peso              | 0,955                          | 4                    |
| 35057E HDPE*                  | <5 % en peso               | 0,956                          | 0,29                 |
| Affinity™ PL1280G*            | <30 % en peso              | 0,900                          | 6                    |
| OBC 1                         | 12,83 % en moles de octeno | 0,877                          | 0,5                  |
| OBC 2                         | 10,41 % en moles de octeno | 0,887                          | 5                    |

\*Comercialmente disponibles de la Compañía Dow Chemical.

Los OBC en la Tabla 2 se prepararon de acuerdo con el procedimiento como se muestra en el documento US 2006/0199930 de acuerdo con el procedimiento descrito en los Ejemplos 19A-I. Para los OBC en la Tabla 2, se determinan distribuciones de ramificación mediante fraccionamiento de análisis de cristalización (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 comercialmente disponible de PolymerChar, Valencia, España. Las muestras se disuelven en 1,2,4 triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/ml) durante 1 hr y se estabilizan a 95°C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo varían entre 95 y 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0,2°C/min. Se usó un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de solución de polímero. La concentración soluble acumulada se mide a medida que el polímero cristaliza mientras que disminuye la temperatura. El derivado analítico del perfil acumulado refleja la distribución de ramificación de cadena corta del polímero.

## ES 2 391 490 T3

La temperatura y área del máximo de CRYSTAF se identifican mediante módulo de análisis de máximo incluido en el Software CRYSTAF (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de hallazgo del máximo de CRYSTAF identifica una temperatura del máximo como un máximo en la curva  $dW/dT$  y el área entre las inflexiones positivas mayores sobre cualquier lado del máximo identificado en la curva derivada. Para calcular la curva de CRYSTAF, los parámetros de procesamiento preferidos están con un límite de temperatura de 70°C y con parámetros de alisamiento por encima del límite de temperatura de 0,1, y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

Las muestras se moldean por compresión usando ASTM D 1928. Los módulos de flexión y secantes al 2 por ciento se miden de acuerdo con ASTM D-790. El módulo de almacenamiento se mide de acuerdo con ASTM D 5026-01 o técnica equivalente. Índice de fusión, o  $I_2$ , se mide de acuerdo con ASTM D 1238, condición 190°C/2,16 kg. Índice de fusión, o  $I_{10}$  también se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg. Las muestras para la medición de densidad se preparan de acuerdo con ASTM D 1928. Se realizan mediciones dentro de una hora de prensado de la muestra usando ASTM D792, Procedimiento B.

Los resultados de Calorimetría por Barrido Diferencial se determinan usando un modelo TAI Q1000 DSC equipado con un accesorios de enfriamiento RCS y un automuestreador. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se comprime en una película delgada y se funde en la prensa a aproximadamente 175°C y después se enfría al aire a temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material se corta después en un disco de 6 mm de diámetro, se pesa exactamente, se coloca en un molde de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg), y después se cierra por prensado. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente hasta 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de retirar la historia térmica previa. Después la muestra se enfría hasta -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. Después la muestra se calienta hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento.

El máximo de fusión de DSC se mide como el máximo en el caudal de calor (P/g) con respecto a la línea base lineal dibujada entre -30°C y el final de la fusión. Se mide el calor de fusión como el área bajo la curva de fusión entre -30°C y el final de la fusión usando una línea de base lineal. Calibración de la DSC se hace como sigue. Primero, se obtiene una línea base mediante desarrollo de una DSC de -90 °C sin ninguna muestra en el molde de aluminio de DSC. Después se analizan 7 miligramos de una muestra de indio reciente mediante calentamiento de la muestra hasta 180°C, enfriamiento de la muestra a 140°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C /min seguido de un mantenimiento de la muestra isotérmicamente a 140°C durante 1 minuto, seguido de calentamiento de la muestra entre 140°C y 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. El calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio se determinan y se comprueba que están dentro de 0,5°C desde 156,6°C para el comienzo de fusión y dentro de 0.5 J/g desde 28,71 J/g para la de fusión. Después se analiza el agua desionizada mediante enfriamiento de una gota pequeña de muestra reciente en el molde de DSC desde 25°C a -30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C por minuto. La muestra se mantiene isotérmicamente a -30°C durante 2 minutos y se calienta hasta 30°C a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. El comienzo de la fusión se determina y se comprueba que está dentro de 0,5°C desde 0°C.

Tabla 2 – Copolímeros de bloque de etileno/octeto de desarrollo

| Etiqueta de OBC | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/hr (lb/hr) | Disolvente kg/hr (lb/hr) | H <sub>2</sub> segm <sup>1</sup> | T °C | Cat Al ppm Hf | Flujo de Cat Al kg/hr (lb/hr) | Cat B2 ppm Zr | Flujo de Cat B2 (lb/hr) | Conc. de DEZ (ppm Zn) | Flujo de DEZ kg/hr (lb/hr) | Conc. De Cocat ppm | Flujo de Cocat kg/hr (lb/hr) |
|-----------------|--|--------------------------|----------------------------------|------|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------|------------------------------|
| OBC 1           | 33,7 (83,2)                                  | 424,9 (936,8)            | 697                              | 120  | 495           | 0,66 (1,46)                   | 100           | 0,64 (1,41)             | 15000                 | 0,88 (1,85)                | 4000               | 0,89 (1,97)                  |
| OBC 2           | 36,6 (80,7)                                  | 493,1 (1087,2)           | 1327                             | 120  | 583           | 0,78 (1,73)                   | 100           | 1,31 (2,88)             | 17700                 | 1,14 (2,51)                | 7475               | 0,72 (1,66)                  |

40 Tabla 2 Continuada

| Etiqueta de OBC | [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]molar [DEZ] molar x 1000 | Velocidad de poli <sup>5</sup> kg/hr (lb/hr) | % de Conv <sup>6</sup> | % de Sólidos | Ef. / lb de poli/lb de Hf + Zr | T <sub>cristal</sub> °C | T <sub>m</sub> – T <sub>cristal</sub> °C | CRYSTAF Área del máximo % |
|-----------------|--|--|------------------------|--------------|--------------------------------|-------------------------|--|---------------------------|
| OBC 1           | 0,76   | 94 (207)                                     | 88,7                   | 17,7         | 240600                         | 75,3                    | 45                                       | 9,1                       |

## ES 2 391 490 T3

| (cont.) |      |              |      |      |        |      |      |      |
|---------|------|--------------|------|------|--------|------|------|------|
| OBC 2   | 1,36 | 103<br>(227) | 92,2 | 16,8 | 174900 | 51,4 | 67,9 | 53,9 |

Tabla 2 Continuada

| Etiqueta de OBC | Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | I <sub>2</sub> | I <sub>10</sub> | I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub> | P <sub>m</sub> (g/mol) | P <sub>n</sub> (g/mol) | P <sub>m</sub> /P <sub>n</sub> | Calor de fusión (J/g) | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) |
|-----------------|-------------------------------|----------------|-----------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| OBC 1           | 0,877                         | 0,5            | 3,9             | 7,2                             | 144500                 | 69400                  | 2,1                            | 48,41                 | 120,3               | 98,5                |
| OBC 2           | 0,887                         | 5,1            | 34,9            | 6,8                             | 125900                 | 58430                  | 2,2                            | 28,22                 | 119,3               | 95,1                |

<sup>1</sup> estándar cm<sup>3</sup>/min

5 <sup>2</sup> [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo

<sup>3</sup> bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) zirconio dibencilo

<sup>4</sup> relación molar en el reactor

<sup>5</sup> velocidad de producción de polímero

<sup>6</sup> por ciento de conversión de etileno en el reactor

10 <sup>7</sup> eficacia, kg de polímero/g M donde g M = g Hf + g Zr

15 Las mezclas en la Tabla 3 dada más abajo se prepararon mediante mezcla en seco de las resinas indicadas y se mezclaron por fusión en una máquina de moldeado por inyección para preparar muestras bajo condiciones estándar de ISO 2897-2 temperatura de fusión de 210°C, velocidad de inyección 35 mm/min) a una velocidad de cizalla de 414 segundos recíprocos (s-1) y un estiramiento de cizalla total de 828 para producir barras de ensayo de tracción de 4 milímetro (mm) de espesor y, para algunas muestras, placas de 3 mm. Para propósitos de comparación las mezclas de acuerdo con la invención se comparan contra una aleación de poliestireno/polietileno Polimeri Koblend P477E que está comercialmente disponible de Polimeri Europa y se promueve para refrigeradores y aplicaciones de automóvil.

| Mezcla experimental n° | Polímero aromático de monovilideno |                 | Componente B de polímero de etileno |              |
|------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|--------------|
|                        | A-TECH 1200 (%)                    | A-TECH 1175 (%) | Nombre                              | Cantidad (%) |
| 1                      | 100                                |                 |                                     | 0            |
| 2                      |                                    | 100             |                                     | 0            |
| 3                      |                                    | 95              | KS10100 - HDPE                      | 5            |
| 4                      | 92,5                               |                 | KS10100 - HDPE                      | 7,5          |
| 5                      |                                    | 90              | KS10100 - HDPE                      | 10           |
| 6                      |                                    | 85              | KS10100 - HDPE                      | 15           |
| 7                      | 92,5                               |                 | 35057 - HDPE                        | 7,5          |
| 8                      | 92,5                               |                 | PL 1280G - LLDPE                    | 7,5          |
| 9                      | 92,5                               |                 | OBC 1                               | 7,5          |
| 10                     | 92,5                               |                 | OBC 2                               | 7,5          |
| 11                     | Koblend P 477E                     |                 | N. D.                               |              |

Las propiedades de mezcla se midieron de acuerdo con los siguientes procedimientos de ensayo:

Módulo elástico ("Módulo E ") a tasa de deformación de 1 mm/min - ISO 527

Entalla Izod 23°C - ISO 180/1A

Resistencia a la tracción ("TsY") a tasa de deformación de 5 mm/min - ISO 527

5 Resistencia a la tracción en rotura ("TsR") a tasa de deformación de 5mm/min - ISO 527

Elongación en rotura - ("E") a una tasa de deformación de 5mm/min - ISO 527

El ensayo de espectrofotómetro de la opacidad o blancura se realizó en superficie de las barras de tracción mediante las mediciones de reflexión usando el espectrofotómetro Shimadzu UV 3101-PC UV-vis-NIR. Las mediciones se realizaron en el centro del área de la superficie mayor de la barra de tracción y sin registrar el fondo.

10 Se indica que las mediciones de espectrofotómetro de valores de alta reflexión confirman las observaciones de opacidad percibidas como las mezclas de resinas a las que tienen el nivel de blancura deseado.

La rugosidad en superficie se midió usando un escáner óptico Microprof fabricado por FRT en dos lugares en las barras de tracción: (1) centrado en la superficie grande, rectangular en el extremo de la barra más lejano de la compuerta de inyección y (2) centrado en el centro, punto medio de la barra, entre las dos secciones del extremo rectangular grande. En cada lugar se realizaron tres barridos el línea de 10 mm y se registró por el escáner óptico. Las Figuras 1 y 2 representan la rugosidad en superficie de la Mezcla 4, una muestra de acuerdo con la invención (Fig. 1) y para la Mezcla 1, una serina de HIPS (Fig. 2). Cada figura muestra la combinación de los tres barridos de rugosidad en superficie en el área de superficie grande, rectangular en el extremo de la barra más lejano de la compuerta de inyección. Como se puede observar en las figuras, las composiciones de acuerdo con la invención proporcionan una rugosidad de superficie más uniforme y mayor (máximos más altos y valles más bajos). El análisis de los datos del barrido para las tres barras de tracción reveló que es posible distinguir la rugosidad de superficie entre diferentes materiales y los datos correlacionados con la suavidad observada, brillo controlado, terminado mate de las muestras de material. En la Tabla 4 se registra la distancia media medida entre los máximos y valles que además refleja el mayor grado de rugosidad de superficie obtenida en la composición de acuerdo con la invención.

15  
20  
25  
30 Esto también proporciona un efecto antibloqueo que proporciona beneficios para la liberación del molde y manipulación física de las preformas en el aparato de alimentación de la máquina de moldeado por soplado y estiramiento a lo largo de las guías. Se indica que la rugosidad de superficie uniforme deseada como se mide por este ensayo, en el intervalo de al menos aproximadamente 2, preferiblemente al menos aproximadamente 2,5, preferiblemente al menos aproximadamente 3 y más preferiblemente al menos aproximadamente 3,5 proporciona superficies de muestras con un tacto y apariencia estéticamente deseables en la naturaleza del terminado mate.

Los valores de brillo para estas muestras se ensayaron de acuerdo con ASTM 523 a 60° sobre muestras disponibles en la dirección de la máquina o flujo principal. Como se indica en la tabla, en algunos casos el brillo se midió sobre barras de tracción estándar (en el área de superficie grande, rectangular en el extremo de la barra más lejano de la compuerta de inyección), en algunos casos sobre placas moldeadas por inyección d 80x80x3 mm y en algunos casos sobre una sección de barra extrudida. Para las barras de tracción y placas, éstas se prepararon de acuerdo con las condiciones estándar de ISO 2897-2. Se observó visualmente que un grado similar de superficie de brillo controlado se obtuvo sobre las muestras de acuerdo con la invención a pesar de los diferentes procedimientos y geometrías de moldeado de las muestras e incluyendo los artículos de recipiente terminados, moldeados.

35

Tabla 4 – Evaluaciones de las Mezcla

| Mezcla experimental nº                                 | Módulo E  | Entalla 23 °C     | Izod | TsY mm/min | TsR mm/min | E 5 mm/min | Espectrofotómetro | Rugosidad de Superficie | TsY mm/min                          | Comentarios con relación a polímero de etileno |
|--|---|-------------------|------|------------|------------|------------|-------------------|-------------------------|-------------------------------------|--|
|  | MPa   | kJ/m <sup>2</sup> |      | MPa        | MPa        | %          | %R                | Micrómetros             | Unidades de brillo                  |  |
| 1*   | 1775  | 12                |      | 18,72      | 21,06      | 67,6       | 73                | 1,7                     | 55,1 <sup>1</sup>                   | Ninguno  |
| 2*   | 1646  |                   |      | 13,64      | 16,39      | 48,46      | -                 | -                       | 7,4 <sup>3</sup>                    | Ninguno  |
| 3*   | 1541  | -                 |      | 14,43      | 15,7       | 33,73      |                   |                         | 8,23                                | 5 HDPE   |
| 4  | 1665  | 7,1               |      | 19,28      | 17,78      | 41,7       | 83                | 4,1                     | 54,71                               | 7,5 HDPE                                       |
| 5  | 1483  | -                 |      | 16,32      | 16,38      | 21,56      | -                 | -                       | 8,5 <sup>3</sup>                    | 10 HDPE  |
| 6*   | Mediciones significativas de muestra de deslaminación evitada |                   |      |            |            |            |                   |                         |                                     |  |
| 7  | 1669  | 9,9               |      | 19,31      | 19,48      | 57,1       | 79                |                         | 44,41                               | 7,5 HDPE                                       |
| 8  | 1607  | 9,5               |      | 18,5       | 17,86      | 53,4       | 86                |                         | 7,5                                 | 7,5 LLDPE                                      |
| 9  | 1490  | 6,9               |      | 17,18      | 10,5       | 13,6       | 86                |                         | 56,6 <sup>1</sup> 65,6 <sup>2</sup> | 7,5 OBC  |
| 10   | 1544  | 6,9               |      | 17,73      | 12,38      | 23,2       | 87                |                         | 57,5 <sup>1</sup> 64 <sup>2</sup>   | 7,5 OBC  |
| 11*  | 1210  | 32,7              |      | 18,4       | 18,4       | 93         | 86                |                         | 73,8 <sup>1</sup>                   | Mezcla PS/PE Comercial                         |
| * Comparativo – no un ejemplo de la presente invención |   |                   |      |            |            |            |                   |                         |                                     |  |
| <sup>1</sup> Brillo medido en barras de tracción       |   |                   |      |            |            |            |                   |                         |                                     |  |
| <sup>2</sup> Brillo medido en placas                   |   |                   |      |            |            |            |                   |                         |                                     |  |
| <sup>3</sup> Brillo medido en hoja extrudida           |   |                   |      |            |            |            |                   |                         |                                     |  |

- 5 Como se puede observar en la Tabla 4 anterior, en los Experimentos 1 y 2, que no contiene polímero de etileno, se proporcionaron niveles insuficientes de opacidad y rugosidad de superficie por las resinas de HIPS. En los Experimentos 3, 4 y 5 donde se añadieron 5, 7,5 y 10 porcentajes en peso, respectivamente, de polietileno de alta densidad, las muestras se observaron visualmente que eran de color blanco y mostraron combinaciones muy deseables de propiedades físicas, tenacidad, opacidad y rugosidad de superficie. En el Experimento 6 que contiene 15 por ciento en peso polímero de etileno, la muestra se deslaminó demasiado significativamente. En los Experimentos 7 a 11 se puede observar que una diversidad de componentes de polímero de etileno incluyendo LLDPE y OBC, en las mezclas con resinas de HIPS, proporcionan combinaciones deseables de tenacidad y opacidad.
- 10 Las botellas moldeadas por soplado estiramiento e inyección se han fabricado de manera exitosa en una línea de dos fases de ISBM comercial (velocidad de cizalla de aproximadamente 231 segundos recíprocos (s-1) y una cizalla total de aproximadamente 369) cuando se usa la Mezcla 4 de la Tabla 3 anterior de acuerdo con esta invención. Cuando se usa una resina de HIPS pura el procedimiento de ISBM no es operacional debido a un calentamiento escaso de la preforma y aglomeración de la preforma en el aparato de alimentación de la preforma.
- 15 En un ensayo adicional de las composiciones de acuerdo con la presente invención, las hojas se extrudieron (velocidad de cizalla de aproximadamente 128 segundos recíprocos (s-1) y una cizalla total de aproximadamente 4525) de las mezclas de resina de HIPS de la marca STYRON A-TECH 1175 con 5 y 10% en peso de polímero de etileno HDPE KS 10100 UE. Se prepararon también hojas comparativas de la misma resina de HIPS que contenía 2% en peso de TiO<sub>2</sub>, que es un nivel estándar de TiO<sub>2</sub> para producir resinas de HIPS de color blanco para esta aplicación. Estas hojas extrudidas se termoformaron en revestimientos de refrigerador de la muestra. Se observaron buenos niveles de blancura en ambas resinas de la mezcla como fue un perfil de distribución de espesor uniforme sin deslaminación. El espectro visible para las muestras se determine usando examen visual y la medición por espectrofotómetro como se ha descrito anteriormente. Visualmente las composiciones de la mezcla de acuerdo con la presente invención proporcionó suficiente blancura y eran aproximadamente equivalentes a una formulación de manera típica usada en esta aplicación, una resina de HIPS que contiene 2% en peso de pigmento blanco de TiO<sub>2</sub>. Las mediciones de espectrofotómetro mostraron que las composiciones de la mezcla de acuerdo con la presente proporcionaban suficientes valores de reflexión/blancura aunque valores de reflexión algo menores que las HIPS pigmentadas de blanco con TiO<sub>2</sub>. La Tabla 5 más abajo muestra los resultados.
- 20
- 25

Tabla 5

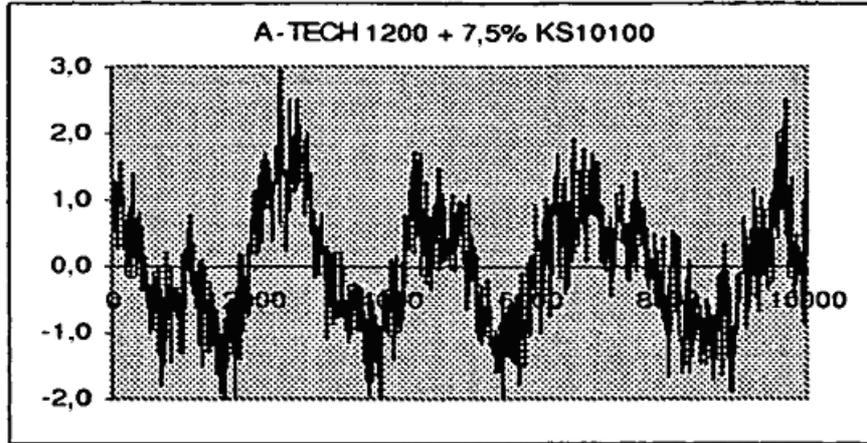
| Mezcla Experimental No                                | Composición                           | Espectrofotómetro % R | Brillo en superficie (Unidades de brillo) |
|---|---------------------------------------|-----------------------|---|
| 12*   | HIPS + 2% en peso de TiO <sub>2</sub> | 91%                   | <15                                       |
| 3   | HIPS + 5% en peso de HDPE             | 84%                   | 8,2                                       |
| 5   | HIPS + 10% en peso de HDPE            | 87%                   | 8,5                                       |
| *Comparativo – no un ejemplo de la presente invención |                                       |                       |   |

- 30 Aunque la invención se ha descrito en considerable detalle, este detalle es para el propósito de ilustración y no se considera como una limitación del ámbito de de la invención como se describe en las reivindicaciones pendientes. Cuando se proporciona un rango numérico, los valores incluyen los puntos finales del intervalo. Todas las patentes y solicitudes de patente publicadas de Estados Unidos identificadas anteriormente se incorporan en el presente documento por referencia.
- 35

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla no compatibilizada que consiste esencialmente en:
- (A) 90 a 94 % en peso de un polímero de monovilideno aromático modificado por caucho;
- 5 (B) 6 a 10 % en peso de un polímero de etileno que tiene una densidad de 0,87 a 0,98 g/cm<sup>3</sup>, medido por el Procedimiento B de ASTM D 792-03; y
- (C) opcionalmente un aditivo no polimérico y / o un estabilizador no polimérico; en el que las cantidades de polímeros (A) y (B) están basados en el peso total de estos dos polímeros.
2. Una mezcla de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el polímero de etileno se selecciona entre polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad y copolímeros de bloque de olefina.
- 10 3. Una mezcla de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el polímero de etileno tiene una densidad de al menos 0,940 g/cm<sup>3</sup>.
4. Una mezcla de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el polímero de monovilideno aromático se puede obtener por polimerización en la presencia de al menos un caucho.
- 15 5. Una mezcla de acuerdo con la Reivindicación 4, en la que caucho es un homopolímero de 1,3-butadieno, un copolímero de 1,3-butadieno y uno o más monómeros copolimerizables, o una mezcla de los mismos.
6. Una mezcla de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el contenido del caucho es 1-40 % en peso basado en el peso del polímero de monovilideno aromático modificado por caucho, y el caucho está en la forma de partículas que tienen un diámetro promedio en volumen de 1 - 8 µm.
- 20 7. Un artículo que se puede obtener por moldeado una mezcla de acuerdo con la Reivindicación 1, teniendo el artículo un a brillo en superficie de menos de 60.
8. A procedimiento para producir un artículo que comprende moldeado por estiramiento y soplado de una mezcla de acuerdo con la Reivindicación 1.
9. Un artículo moldeado por estiramiento y soplado que se puede obtener por un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 8.
- 25 10. Un procedimiento para preparar una mezcla como se define en la Reivindicación 1 que comprende la etapa de mezclar en fundido el polímero de etileno y el polímero de monovilideno aromático a una velocidad de cizalla de al menos 200 s<sup>-1</sup>.
11. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 10, en el que la mezcla en fundido del polímero de etileno y el polímero de monovilideno aromático se realiza una deformación de cizalla total de al menos 400 s<sup>-1</sup>.
- 30 12. Un procedimiento para preparar una mezcla como se define en la Reivindicación 1 que comprende la etapa de mezclar el polímero de etileno y el polímero de monovilideno aromático en la sección de extrusión en fundido de una máquina de moldeado.

Figura 1 Rugosidad de superficie en micras  
Mezcla 7 de acuerdo con la invención



Resina de HIPS

