

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 570**

51 Int. Cl.:

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 23/22 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2010 E 10753848 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2408727**

54 Título: **Polímeros de estireno modificados contra impactos con propiedades mejoradas contra el agrietamiento por esfuerzo**

30 Prioridad:

23.02.2010 US 710514
19.03.2009 US 161438 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2015

73 Titular/es:

STYROLUTION AMERICA LLC (100.0%)
25846 SW Frontage Road
Channahon, Illinois 60410, US

72 Inventor/es:

COCHRAN, THOMAS y
VIOLA, JEFFREY, P.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 536 570 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

Polímeros de estireno modificados contra impactos con propiedades mejoradas contra el agrietamiento por esfuerzo

Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a polímeros de estireno modificados contra impactos, y en particular a resinas de poliestireno modificadas de alto impacto, en forma sólida, que presentan unas propiedades de resistencia al agrietamiento por esfuerzo medioambiental mejoradas.

2. Descripción de la técnica anterior

- 10 Una serie de aplicaciones para polímeros modificados contra impactos se encuentra en áreas en las que existe un alto potencial de contacto con sustancias oleosas o grasas. El poliisobutileno (PIB) se ha añadido a materiales de poliestireno modificado de alto impacto (HIPS) durante su fabricación para preparar productos especiales con una resistencia al agrietamiento por esfuerzo mejorada.

- 15 Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 5.543.461 desvela que los HIPS y otros polímeros de estireno modificados contra impactos tales como ABS y MBS tienden a sufrir agrietamiento por esfuerzo medioambiental. Tras una exposición prolongada a sustancias oleosas o grasas, los HIPS tienden a fisurarse, a continuación a agrietarse y por último a romperse. Esta divulgación propone que la resistencia al agrietamiento por esfuerzo medioambiental (ESCR) de polímeros de estireno modificados contra impactos se puede incrementar aumentando el tamaño de partícula del modificador de impacto e incluyendo un polibuteno de bajo peso molecular.

- 20 Las patentes de Estados Unidos nº 5.861.455 y 6.613.837 desvelan un material de HIPS que supuestamente presenta una resistencia al agrietamiento por esfuerzo medioambiental mejorada que se forma utilizando polibutadieno, poliisopreno, y sus copolímeros con estireno, que tiene una viscosidad de Mooney superior a 35 aproximadamente y un contenido de gel de hasta el 28 % aproximadamente. La divulgación sugiere el uso de una combinación de aditivos lubricantes para obtener un material de HIPS con valores de ESCR superiores de los que podría proporcionar cualquiera de los aditivos en solitario.

- 25 La patente de Estados Unidos nº 7.294.676 desvela composiciones de resina estirénicas que incluyen un copolímero de anhídrido maleico y estireno modificado con caucho y polibuteno. El polibuteno oscila entre el 0,1 y el 8 % en peso y tiene un peso molecular promedio en número de entre 900 y 2500. El caucho oscila entre el 4 % y el 20 % en peso y tiene un tamaño de partícula de entre 0,1 μm y 11 μm .

- 30 La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2006/0178543 desvela una lámina espumada que contiene una composición polimérica que incluye un polímero formado por polimerización de una mezcla que incluye monómeros de estireno; monómeros de tipo maleato; polímeros elastoméricos; y polímeros de bajo peso molecular que incluyen uno o más monómeros de acuerdo con la fórmula $\text{CH}_2\text{CR}^3\text{R}^2$, en la que R^3 es H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ y R^2 es un grupo alquilo o alquenilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineal, ramificado o cíclico. Las láminas espumadas se pueden termoformar en contenedores adecuados para calentar alimentos en el microondas.

- 35 La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2008/0081137 desvela una composición polimérica que incluye una mezcla de un copolímero de anhídrido maleico y estireno modificado con caucho, HIPS, un copolímero de metacrilato de metilo y estireno modificado con caucho y polibuteno.

- 40 La publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2006/0160949 desvela una lámina termoplástica que contiene un polímero formado al polimerizar una mezcla que incluye monómeros de estireno; monómeros de tipo maleato; polímeros elastoméricos con un M_n superior a 12.000; y polímeros de bajo peso molecular, que tienen un M_n de entre 400 y 12.000, que incluyen uno o más monómeros de acuerdo con la fórmula $\text{CH}_2\text{CR}^3\text{R}^2$, en la que R^3 es H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ y R^2 es un grupo alquilo o alquenilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineal, ramificado o cíclico.

- 45 Un problema con las composiciones anteriores es que el polibuteno es un líquido muy denso que requiere un equipo especializado para su manipulación debido a su viscosidad muy alta y su consistencia pegajosa. Sería beneficioso que los fabricantes de compuestos de poliestireno pudiesen añadir por sí mismos el polibuteno según fuera necesario para adaptar productos de HIPS convencionales y conseguir el nivel de ESCR necesario para aplicaciones específicas. No obstante, los fabricantes de compuestos de poliestireno normalmente no tienen el equipamiento especializado necesario para manipular el polibuteno en esta forma líquida viscosa.

- 50 El documento de Estados Unidos 2004/0001962 desvela un producto de HIPS formado mediante polimerización de un monómero aromático de monovinilo en presencia de un caucho.

Así, sería deseable proporcionar polibuteno a los fabricantes de compuestos de poliestireno en una forma que les permitiese mezclar convenientemente el polibuteno en HIPS y otras composiciones de resina estirénicas modificadas contra impactos.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de mejora de la resistencia al agrietamiento por esfuerzo de un polímero de estireno modificado contra impactos como se expone en las reivindicaciones. El procedimiento incluye la combinación del 95 al 99,5 % en peso de un polímero de estireno modificado contra impactos con el 0,5 al 5 % en peso de una solución polimérica que contiene del 25 al 75 % en peso de poliisobutileno y del 25 al 75 % en peso de una poliolefina que comprende una o más alfa olefinas C₂ a C₁₂.

La presente invención también proporciona polímeros de estireno modificados contra impactos preparados de acuerdo con el procedimiento de las reivindicaciones.

Descripción detallada de la invención

Independientemente de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el alcance amplio de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con tanta precisión como sea posible. No obstante, todo valor numérico inherentemente contiene ciertos errores que son consecuencia necesaria de la desviación estándar que se producen en sus mediciones de ensayo respectivas.

Además, se debe entender que todo intervalo numérico mencionado en el presente documento está previsto que incluya todos los subintervalos contenidos en él. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está previsto que incluya todos los subintervalos entre y que incluyen el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10; es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10. Debido a que los intervalos numéricos desvelados son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diferentes intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

Como se usa en el presente documento, la expresión "material elastomérico" se refiere a materiales naturales y sintéticos que se deforman cuando se aplica esfuerzo y vuelven a su configuración original cuando el esfuerzo se elimina.

Como se usa en el presente documento, la expresión "poliestireno de alto impacto" o "HIPS" se refiere a poliestireno modificado con caucho, uno de cuyos ejemplos no limitantes incluye el HIPS preparado mediante la adición de polibutadieno, u otros materiales elastoméricos, a monómero de estireno durante la polimerización de manera que puede quedar químicamente unido al poliestireno, formando un copolímero de injerto que ayuda a incorporar polímeros de modificación contra impactos a la composición de resina final.

Como se usa en el presente documento, la expresión "polímero de modificación contra impactos" se refiere a materiales elastoméricos que se pueden usar para preparar poliestireno modificado contra impactos y/o de alto impacto e incluyen, sin limitación, materiales poliméricos que contienen restos monoméricos de estireno, butadieno, isopreno, acrilonitrilo, etileno, alfa olefinas C₃ a C₁₂, y sus combinaciones.

A menos que se especifique lo contrario, todos los valores de pesos moleculares se determinaron usando cromatografía de permeación de gel (GPC) usando patrones de poliestireno adecuados. A menos que se indique lo contrario, los valores de peso molecular indicados en el presente documento son pesos moleculares promedio en peso (Pm).

Como se usa en el presente documento, la expresión "restos monoméricos" se refiere a la unidad de repetición monomérica en un polímero obtenido a partir de la polimerización por adición de una molécula que contiene un grupo insaturado polimerizable.

Como se usa en el presente documento, el término "polímero" está previsto que incluya, sin limitación, homopolímeros, copolímeros y copolímeros de injerto.

Como se usa en el presente documento, el término "poliolefina" se refiere a un polímero obtenido a partir de uno o más monómeros de α -olefina de acuerdo con la fórmula CH₂CHR², en la que R² es H o un grupo alquilo C₁-C₂₂ lineal, ramificado o cíclico e incluye sin limitación polietileno, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polímeros de etileno esencialmente lineales, polietileno de alta densidad y polipropileno.

Como se usa en el presente documento, la expresión "parámetro de solubilidad" se refiere al parámetro de solubilidad de Hildebrand, que generalmente es la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva de un material, una característica del polímero usada para predecir la solubilidad de ese polímero en un disolvente determinado. El parámetro de solubilidad para un polímero se puede tomar como el valor del parámetro de la solubilidad de un disolvente que produce la solución con la máxima viscosidad intrínseca o la máxima dilatación de un polímero reticular.

Como se usa en el presente documento, la expresión "polímero estirénico" se refiere a un polímero que contiene restos de uno o más monómeros seleccionados entre estireno, para-metilestireno, terc-butil estireno, dimetilestireno, sus derivados nucleares bromados o clorados y sus combinaciones.

En la presente invención, la resistencia al agrietamiento por esfuerzo de un polímero de estireno modificado contra impactos se mejora añadiendo convenientemente poliisobutileno (PIB) en forma de solución polimérica que contiene del 25 aproximadamente al 75 % en peso aproximadamente de PIB y del 25 aproximadamente al 75 % en peso aproximadamente de una poliolefina a un polímero de estireno modificado contra impactos.

- 5 Se forma un lote maestro concentrado de PIB en una poliolefina para convertir el PIB líquido difícil de procesar en partículas sólidas bastas más fáciles de procesar. No obstante, el PIB y el poliestireno difieren en su naturaleza química en la medida en que las concentraciones pueden estar limitadas al 20-25 % de PIB. Por encima de este punto, la superficie se vuelve pegajosa y el lote maestro es difícil de procesar.

- 10 Si se usan concentraciones diluidas de PIB en un lote maestro, se requeriría de una alta concentración de lote maestro en la resina de poliestireno final. Como ejemplo no limitante, para obtener una concentración de PIB del 2 % en peso en una resina de HIPS, en lote maestro debería formar el 10 % en peso de la resina de HIPS final. La adición de esta cantidad a un lote maestro sería poco práctica desde el punto de vista de los costes y el cambio en las propiedades físicas atribuibles a la cantidad de lote maestro en la resina sería perjudicial para su comportamiento.

- 15 En realizaciones de la presente invención, el polímero de estireno contiene restos monoméricos de monómeros de estireno seleccionados entre estireno, para-metilestireno, terc-butil estireno, dimetilestireno, sus derivados nucleares bromados o clorados y sus combinaciones. Como se describe en el presente documento, el polímero de estireno particular usado dependerá de la naturaleza de los demás componentes del presente polímero de estireno modificado contra impactos para proporcionar la resistencia al agrietamiento por esfuerzo deseada. La longitud de
20 cadena del polímero de estireno normalmente oscila entre un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 260.000.

En realizaciones de la invención, el polímero de modificación contra impactos en el polímero de estireno modificado contra impactos contiene restos monoméricos seleccionados entre estireno, butadieno, isopreno, acrilonitrilo, etileno, alfa olefinas C₃ a C₁₂, y sus combinaciones.

- 25 En realizaciones particulares de la invención, el polímero de modificación contra impactos puede ser un polímero de caucho que contiene una insaturación etilénica. En algunos casos, el polímero de modificación contra impactos puede ser un copolímero u homopolímero de una o más diolefinas C₄₋₆ conjugadas. En algunas realizaciones particulares, el polímero de modificación contra impactos incluye o puede ser polibutadieno. El polibutadieno puede ser un cis-polibutadieno de contenido medio o alto. Normalmente el cis-polibutadieno de alto contenido contiene no
30 menos del 90 %, en algunos casos más del 93 % en peso aproximadamente del polímero en configuración cis. En muchos casos, el cis-polibutadieno medio tiene un contenido de cis entre 30 y 50 aproximadamente, y en algunos casos entre el 35 y 45 % en peso aproximadamente. Los polímeros de caucho de polibutadieno adecuados que se pueden usar en la invención incluyen, pero no están limitados a los disponibles en el mercado en una serie de proveedores; ejemplos no limitantes incluyen Taktene® 550T disponible en Lanxess Corporation (Pittsburgh, PA);
35 SE PB-5800 disponible en Dow Chemical Company (Midland, MI); y Diene® 55AC15 y Diene® 70AC15 disponible en Firestone Polymers, LLC (Akron, OH).

- En realizaciones particulares de la invención, el polímero de modificación contra impactos puede incluir uno o más copolímeros en bloque, que pueden ser copolímeros en bloque de caucho. En algunos casos, los copolímeros en
40 bloque incluyen uno o más copolímeros de dibloque y tribloque de estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno, estireno-isopreno-estireno y estireno-isopreno-estireno parcialmente hidrogenado. Ejemplos de copolímeros en bloque adecuados incluyen, pero no están limitados a, los copolímeros en bloque STERION® disponibles en Firestone; los copolímeros en bloque ASAPRENE™ y las elastómeros Tufprene® disponibles en Asahi Kasei Chemicals Corporation, Tokio, Japón; los copolímeros en bloque KRATON® disponibles en Kraton
45 Polymers, Houston, Texas; y los copolímeros en bloque VECTOR® disponibles en Dexco Polymers LP, Houston, Texas, cuyos ejemplos no limitantes incluyen Tufprene® A de Asahi, Vector® 6241 de Desco, y D1155BJ de Kraton.

En otras realizaciones particulares de la invención, el copolímero en bloque puede ser un copolímero en bloque lineal o radial.

- En muchas realizaciones de la invención, el copolímero en bloque puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 50.000 y en algunos casos no inferior a 75.000 aproximadamente, y puede ser de hasta 500.000, en
50 algunos casos de hasta 400.000 y en otros casos de hasta 300.000. El peso molecular promedio en peso del copolímero en bloque puede ser cualquier valor o cualquier intervalo de entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

- En algunas realizaciones de la invención, el copolímero en bloque puede ser un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno o de estireno-isopreno-estireno que tiene un peso molecular promedio en peso de entre 175.000
55 aproximadamente y 275.000 aproximadamente.

Como se describe en el presente documento, el polímero de modificación contra impactos particular usado dependerá de la naturaleza de los otros componentes del presente polímero de estireno modificado contra impactos para proporcionar la resistencia al agrietamiento por esfuerzo deseada.

En realizaciones particulares de la invención, el polímero de estireno modificado contra impactos puede incluir PS 496N, PS 476M, PS 2710, PS 2720, PS 486N, 5400, 6200 y/o 5410, todos ellos disponibles en INEOS NOVA LLC, Channahon, Illinois. Como se usa en el presente documento, el polímero de estireno modificado contra impactos particular usado dependerá de la naturaleza de los otros componentes de la presente composición de polímero de estireno modificado contra impactos para proporcionar la resistencia al agrietamiento por esfuerzo deseada.

La resina de HIPS se puede preparar, como ejemplo no limitante, de acuerdo con los procedimientos desvelados en las patentes de Estados Unidos nº 5.543.461, 5.861.455 y 6.613.837, cuyas partes relevantes se incorporan en el presente documento por referencia.

El HIPS puede estar presente en el polímero de estireno modificado contra impactos de la presente invención a un nivel de al menos el 95 aproximadamente, en algunos casos de al menos el 95,5 aproximadamente, en otros casos al menos el 96 aproximadamente y en algunos casos al menos el 96,5 % en peso aproximadamente de la composición total de polímero de estireno modificado contra impactos. Además, los HIPS pueden estar presentes a un nivel de hasta el 99,5 % aproximadamente, en algunos casos de hasta el 99 aproximadamente, en otros casos de hasta el 98,5 aproximadamente y en algunos casos de hasta el 98 % en peso aproximadamente del polímero de estireno modificado contra impactos total de la invención. La cantidad de HIPS en el polímero de estireno modificado contra impactos de la presente invención puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

En realizaciones particulares de la invención, el PIB puede ser un polímero preparado mediante la polimerización de isobutileno.

En realizaciones de la invención, el PIB puede tener un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 900 aproximadamente, en algunos casos de al menos 950 aproximadamente, y en otros casos de al menos 1000 aproximadamente y hasta 2500 aproximadamente, en algunos casos de hasta 2000 aproximadamente, en otros casos de hasta 1500 aproximadamente y en algunos casos de hasta 1300 aproximadamente. Como se describe en el presente documento, el PIB particular usado dependerá de la naturaleza de los otros componentes del presente polímero de estireno modificado contra impactos para proporcionar la resistencia al agrietamiento por esfuerzo deseada.

El PIB puede estar presente en el polímero de estireno modificado contra impactos de la presente invención a un nivel de al menos el 0,25 aproximadamente, en algunos casos al menos el 0,5 aproximadamente, en otros casos al menos el 0,75 aproximadamente y en algunos casos al menos el 1 % en peso aproximadamente de la composición total de polímero de estireno modificado contra impactos. Además, el PIB puede estar presente en el polímero de estireno modificado contra impactos de la presente invención a un nivel de hasta el 4,25 aproximadamente, en algunos casos de hasta el 3,5 aproximadamente, en otros casos de hasta el 3 aproximadamente y en algunos casos de hasta el 2,75 % en peso aproximadamente de la composición total de polímero de estireno modificado contra impactos. La cantidad de PIB en el presente polímero de estireno modificado contra impactos variará en base a la concentración de PIB en la solución polimérica, la naturaleza de la poliolefina, la naturaleza del HIPS y las propiedades particulares deseadas de resistencia al agrietamiento por esfuerzo. La cantidad de PIB en el presente polímero de estireno modificado contra impactos puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

En la presente invención, como resina portadora se usa una poliolefina para suministrar el PIB a una composición de HIPS para proporcionar una resistencia al agrietamiento por esfuerzo mejorada. Así, se prepara una solución concentrada de PIB en la poliolefina para la mezcla posterior en la composición de HIPS.

En la presente invención, se ha comprobado que al seleccionar polímeros de estireno, polímeros de modificación contra impactos, HIPS, PIB y/o componentes de poliolefina de manera que los parámetros de solubilidad de cada uno sean suficientemente similares, se puede mejorar la resistencia al agrietamiento por esfuerzo del polímero de estireno modificado contra impactos resultante, en comparación con los polímeros de estireno modificados contra impactos que no contienen la solución de PIB/poliolefina.

En realizaciones de la invención, se puede usar una solución de PIB en polietileno de baja linealidad y baja densidad. Soluciones que tienen un contenido de PIB de entre el 60 % y el 66 % en peso en polietileno lineal de baja densidad están disponibles en el mercado, tales como ejemplos no limitantes, Polytechs S.A.S. (Cany Barville, Francia) o Compound Solutions (Twinsburg, Ohio) como PW60 y PW66, y en Colortech (Brampton, Ontario, Canadá) como Cling Concentrate 103590-41.

El PIB puede estar presente en la solución polimérica de PIB en la poliolefina de la presente invención a un nivel de al menos el 25 aproximadamente, en algunos casos de al menos el 35 aproximadamente, en otros casos de al menos el 50 aproximadamente y en algunos casos de al menos el 60 % en peso aproximadamente de la composición total de polímero de estireno modificado contra impactos. Además, el PIB puede estar presente en la solución polimérica de la presente invención a un nivel de hasta el 75 aproximadamente, en algunos casos de hasta el 70 aproximadamente, en otros casos de hasta el 68 aproximadamente y en algunos casos de hasta el 66 % en peso aproximadamente de la solución polimérica total. La cantidad de PIB en la solución polimérica varía en función

de la naturaleza del PIB, la naturaleza de la poliolefina, la viscosidad de la solución polimérica y la adhesividad de la solución polimérica. La cantidad de PIB en la solución polimérica de la presente invención puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

5 La poliolefina puede estar presente en la solución polimérica de PIB en la poliolefina de la presente invención a un nivel de al menos el 25 aproximadamente, en algunos casos de al menos el 30 aproximadamente, en otros casos de al menos el 32 aproximadamente y en algunos casos de al menos el 34 % en peso aproximadamente de la composición total de polímero de estireno modificado contra impactos. Además, la poliolefina puede estar presente en la solución polimérica de la presente invención a un nivel de hasta el 75 aproximadamente, en algunos casos de hasta el 65 aproximadamente, en otros casos de hasta el 50 aproximadamente y en algunos casos de hasta el 40 % en peso aproximadamente de la solución polimérica total. La cantidad de poliolefina en la solución polimérica varía en función de la naturaleza del PIB, la naturaleza de la poliolefina, la viscosidad de la solución polimérica y la adhesividad de la solución polimérica. La cantidad de poliolefina en la solución polimérica de la presente invención puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

15 La solución polimérica de PIB en poliolefina puede estar presente en el polímero de estireno modificado contra impactos de la presente invención a un nivel de al menos el 0,5 aproximadamente, en algunos casos de al menos el 1 aproximadamente, en otros casos de al menos el 1,5 aproximadamente y en algunos casos de al menos el 2 % en peso aproximadamente de la composición total de polímero de estireno modificado contra impactos. Además, la solución polimérica puede estar presente en el polímero de estireno modificado contra impactos de la presente invención a un nivel de hasta el 5 aproximadamente, en algunos casos de hasta el 4,5 aproximadamente, en otros casos de hasta el 4 aproximadamente y en algunos casos de hasta el 3,5 % en peso aproximadamente de la composición total de polímero de estireno modificado contra impactos. La cantidad de solución polimérica en el presente polímero de estireno modificado contra impactos variará en función de la concentración de PIB en la solución polimérica, la naturaleza de la poliolefina, la naturaleza del HIPS y las propiedades particulares deseadas de resistencia al agrietamiento por esfuerzo. La cantidad de solución polimérica en el presente polímero de estireno modificado contra impactos puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

30 En realizaciones particulares como se describe en profundidad a continuación, la solución de PIB/poliolefina usada para preparar los presentes polímeros de estireno modificados contra impactos se selecciona de manera que la energía libre de mezcla para el PIB y la poliolefina sea muy baja (inferior a cero). En muchas realizaciones de la presente invención, el parámetro de solubilidad de los componentes de la solución de PIB/poliolefina es suficientemente similar a los parámetros de solubilidad de los componentes de HIPS para establecer que los valores del parámetro de interacción termodinámica resultantes (χ) para la mezcla sean inferiores a 0,5.

35 La "energía libre de mezcla" se define como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, en la que G es la energía libre de Gibbs, H es la entalpía, S es la entropía y T es la temperatura. En términos sencillos, cuando la energía libre de mezcla (ΔG) de estos componentes es un valor positivo, los dos componentes son inmiscibles y habrá separación de fases. Por ejemplo, en el caso hipotético en el que la solución de PIB/poliolefina y HIPS sean componentes esencialmente inmiscibles, tenderán a repartirse, lo que da lugar a una mayor susceptibilidad al agrietamiento por esfuerzo. Además, la ΔG para una mezcla binaria que contiene un componente 1 y un componente 2 se puede definir mediante la siguiente ecuación:

40
$$\Delta G = RT[(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) + \chi n_1 X_2]$$

en la que R es la constante de los gases, T es la temperatura, χ es la fracción volumétrica del componente 1 o 2, n es el número de partículas, y χ ("chi") representa el parámetro de interacción termodinámico. El parámetro de interacción termodinámico (χ o "chi") se define como la diferencia en la energía de mezcla de los componentes 1 y 2. Esto se puede representar mediante la siguiente ecuación:

45
$$\chi = (\Delta E_{\text{mix}}/RT) V_m$$

en la que V_m es el volumen molar promedio ("volumen del segmento de referencia") y R y T se han definido anteriormente. "Chi" también se puede definir como la diferencia en el parámetro de solubilidad (PS) de dos materiales.

$$\chi = V_m(\delta_1 - \delta_2)^2/RT$$

50 en la que δ es el parámetro de solubilidad de Hildebrand. El parámetro de solubilidad se puede calcular a partir de un valor conocido como densidad de energía cohesiva ("dec") de un material. La "dec" está relacionada con el calor de vaporización del material, es decir, cuánta energía es necesaria para extraer una sola molécula de la masa. Para sistemas poliméricos en los que se supone que la entropía de mezcla es extremadamente pequeña, las expresiones de energía libre se reducen a la propia energía de mezcla, es decir $\Delta G = \Delta H$, y existe un punto crítico teórico en el que los dos materiales se vuelven inmiscibles (fases separadas) cuando "chi" es superior a 0,5. Para soluciones regulares (especies de bajo peso molecular) este punto crítico tiene un valor de 2,0. Así, en la presente invención, es deseable que el valor de "chi" para la solución de PIB/poliolefina y la mezcla de HIPS sea inferior a 0,5.

- Resumiendo, a partir de los primeros principios, se puede calcular la "dec" de un material en bruto. La "dec" está directamente relacionada con el parámetro de solubilidad (δ) como se ha indicado anteriormente. El parámetro de interacción termodinámica "chi" (χ) se puede calcular a partir de las diferencias en el parámetro de solubilidad (δ) para cada uno de los dos materiales. Se puede usar "chi" junto con las fracciones relativas de materiales en una mezcla para calcular la energía libre de mezcla (ΔG). Si ΔG es un valor negativo, la mezcla es termodinámicamente estable y no se debería producir la separación de fases. Los puntos críticos para esta condición son valores de "chi" de 0,5 e inferiores para materiales de mayores pesos moleculares tales como los componentes de la solución de PIB/poliolefina y la mezcla de HIPS. Véase un ejemplo no limitante en la página 10, línea 35 a la página 11, línea 27 de la patente de Estados Unidos nº 7.329.468.
- 5 En realizaciones de la invención, la diferencia entre el parámetro de solubilidad del PIB y el parámetro de solubilidad de la poliolefina no es superior a $1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], en algunos casos no superior a $0,75 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$1,5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], y en otros casos no superior a $0,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$].
- En el caso anterior y a lo largo de esta solicitud, los parámetros de solubilidad mencionados se toman como aquellos a una temperatura de 25 °C.
- 15 En realizaciones de la invención, la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la mezcla de PIB/poliolefina y el parámetro de solubilidad del polímero de estireno no es superior a $1,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$3,1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], en algunos casos no superior a $1,25 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$2,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], y en otros casos no superior a $1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$].
- 20 En realizaciones de la invención, la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la mezcla de PIB/poliolefina y el parámetro de solubilidad del polímero de modificación contra impactos no es superior a $1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, en algunos casos no superior a $0,75 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, y en otros casos no superior a $0,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.
- El parámetro de solubilidad exacto de un polímero particular puede variar en base a su composición, grado de ramificación, peso molecular y distribución de pesos moleculares exactos. Como tal, el parámetro de solubilidad (δ) para poliisobutilenos usados en la presente invención puede ser de al menos $7,75 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$15,9 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y en otros casos de al menos $7,8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$16,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y puede ser de hasta $8,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$16,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], en algunos casos de hasta $8,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$16,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y en otros casos de hasta $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$16,4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]. En realizaciones particulares el parámetro de solubilidad (δ) para el poliisobutileno puede ser $7,85 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$16,1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]. El parámetro de solubilidad (δ) para los poliisobutilenos usados en la presente invención puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.
- 25 El parámetro de solubilidad (δ) para las poliolefinas usadas en la presente invención puede ser de al menos $7,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$15,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], en algunos casos de al menos $7,75 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$15,9 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y en otros casos de al menos $7,8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$16,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y puede ser de hasta $8,4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], en algunos casos de hasta $8,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y en otros casos de hasta $8,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$16,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]. En realizaciones particulares, el parámetro de solubilidad (δ) para las poliolefinas puede ser $7,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$16,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] o $8,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$16,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]. El parámetro de solubilidad (δ) para las poliolefinas usadas en la presente invención puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.
- 30 El parámetro de solubilidad (δ) para el polímero de modificación contra impactos usado en la presente invención puede ser de al menos $8,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y en algunos casos de al menos $8,4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y puede ser de hasta $8,6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y en algunos casos de hasta $8,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]. El parámetro de solubilidad (δ) para el polímero de modificación contra impactos usado en la presente invención puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.
- 35 El parámetro de solubilidad (δ) para los polímeros de estireno usados en la presente invención puede ser de al menos $8,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], en algunos casos de al menos $8,6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y en otros casos de al menos $8,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$17,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y puede ser de hasta $9,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$19,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$], en algunos casos de hasta $9,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$18,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] y en otros casos de hasta $9,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ aproximadamente [$18,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]. En realizaciones particulares, el parámetro de solubilidad (δ) para los polímeros de estireno puede ser $9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$18,4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] o $8,8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$18,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$]. El parámetro de solubilidad (δ) para los polímeros de estireno usados en la presente invención puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.
- 40 La solución de PIB/poliolefina se puede preparar amasando y extruyendo en un extrusor de un solo tornillo de la forma descrita en la patente de Estados Unidos nº 4.929.680. A continuación la solución de PIB/poliolefina se puede componer en el HIPS usando extrusión con un solo tornillo, extrusión con dos tornillos, o cualquier otra técnica usada habitualmente para componer lotes maestros y aditivos en el HIPS.
- 45
- 50
- 55

Las partículas de polímero de modificación contra impactos en los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen un tamaño de partícula de al menos 1 µm aproximadamente, en algunos casos de al menos 1,5 µm aproximadamente y en otros casos de al menos 2 µm aproximadamente y puede ser de hasta 12 µm aproximadamente, en algunos casos de hasta 11 µm aproximadamente y en otros casos de hasta 10 µm aproximadamente. El tamaño de partícula de las partículas poliméricas de modificación contra impactos en los polímeros de estireno modificados contra impactos puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente. El tamaño de partícula del polímero de modificación contra impactos normalmente se mide analizando el espectro obtenido por difracción de luz a través de una solución de las partículas en un disolvente de poliestireno tal como metil etil cetona o acetato de etilo. Los instrumentos adecuados para ello incluyen el modelo LA-920 de Horiba o el LS 13 320 de Beckman Coulter.

Los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen una resistencia al agrietamiento por esfuerzo medioambiental (ESCR), como se mide sobre hebras extruidas a una esfuerzo externa constante de 2000 psi (13,8 MPa) con exposición constante a una solución al 50/50 de aceite de semilla de algodón/ácido oleico, de al menos 50, en algunos casos de al menos 55 aproximadamente, en otros casos de al menos 60 aproximadamente y en casos particulares de al menos 70 minutos hasta fallo aproximadamente. El valor de ESCR dependerá de la naturaleza del PIB, la naturaleza de la solución polimérica de PIB/poliolefina y de la naturaleza del HIPS.

Además, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen una ESCR a esfuerzo constante que es de al menos un 20 aproximadamente, en algunos casos de al menos un 25 aproximadamente, en otros casos de al menos un 30 aproximadamente y en casos particulares de al menos un 50 % aproximadamente mayor que la ESCR de esfuerzo constante del mismo material de HIPS que no contiene la solución polimérica de PIB/poliolefina de la presente invención. El porcentaje de mejora en la ESCR cuando se emplea la presente invención dependerá de la naturaleza del PIB, la naturaleza de la solución polimérica del PIB/poliolefina y la naturaleza del HIPS.

Se realizó un ensayo de ESCR a deformación constante comparando la elongación máxima de grupos de muestras, un grupo expuesto a aceite de semilla de algodón/ácido oleico al 50/50 y un grupo no expuesto, después de confinarlos a una deformación del 0,9 % durante 24 horas. El porcentaje de retención de la elongación se indica como la fracción de la elongación del grupo no expuesto que es retenida por el grupo expuesto. Los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen un porcentaje de retención de la elongación de al menos el 40, en algunos casos de al menos el 45 aproximadamente, en otros casos de al menos el 50 aproximadamente y en casos particulares de al menos el 60 % aproximadamente. El valor de retención de la elongación dependerá de la naturaleza del PIB, la naturaleza de la solución polimérica de PIB/poliolefina y la naturaleza del HIPS.

Además, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen una ESCR de deformación constante que es al menos un 50 aproximadamente, en algunos casos al menos un 55 aproximadamente, en otros casos al menos un 60 aproximadamente y en casos particulares al menos un 70 % aproximadamente superior que la ESCR a deformación constante del propio material HIPS que no contiene la solución polimérica de PIB/poliolefina de la presente invención. El porcentaje de mejora en la ESCR cuando se emplea en la presente invención dependerá de la naturaleza del PIB, la naturaleza de la solución polimérica de PIB/poliolefina y la naturaleza del HIPS.

En realizaciones de la invención, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tendrán una temperatura de deformación térmica VICAT medida de acuerdo con la norma ASTM D1525 de al menos 95 °C, en algunos casos de al menos 96 °C aproximadamente y en otros casos de al menos 97 °C aproximadamente y puede ser de hasta 105 °C aproximadamente, en algunos casos de hasta 104 °C aproximadamente y en otros casos de hasta 103 °C aproximadamente. La temperatura de deformación térmica VICAT de los presentes polímeros de estireno modificados contra impactos puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente. En realizaciones de la invención, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tendrán una resistencia al impacto de IZOD medida de acuerdo con la norma ASTM-D256 de al menos 1,5 ft-lb/in (80,1 J/m), en algunos casos de al menos 1,6 ft-lb/in aproximadamente (85,4 J/m) y en otros casos de al menos 1,7 ft-lb/in aproximadamente (90,8 J/m) y puede ser de hasta 2,7 ft-lb/in aproximadamente (144,1 J/m), en algunos casos de hasta 2,6 ft-lb/in aproximadamente (138,8 J/m) y en otros casos de hasta 2,5 ft-lb/in (133,5 J/m) aproximadamente. La resistencia al impacto de IZOD de los presentes polímeros de estireno modificados contra impactos puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

En realizaciones de la invención, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención son únicos a la hora de combinar un alto rendimiento de ESCR y un brillo elevado. Normalmente, estas dos propiedades deseables son mutuamente excluyentes. Los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen un brillo especular medido de acuerdo con la norma ASTM D523 con un ángulo de visión de 60° de al menos 10, en algunos casos de al menos 12 aproximadamente, en otros casos de al menos 14 aproximadamente y en realizaciones particulares de al menos 50 y puede ser de hasta el 75 aproximadamente, en algunos casos de hasta 70 aproximadamente y en otros casos de hasta 67 aproximadamente. El brillo especular de

los presentes polímeros de estireno modificados contra impactos puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

En realizaciones de la invención, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen un esfuerzo de tracción a fluencia medida de acuerdo con la norma ASTM D638 de al menos 2300 psi (15,6 MPa), en algunos casos de al menos 2800 psi aproximadamente (19,3 MPa), en otros casos de al menos 3000 psi aproximadamente (20,7 MPa) y en realizaciones particulares de al menos 3300 psi aproximadamente (2,3 MPa).

En realizaciones de la invención, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen una deformación por tracción hasta rotura medida de acuerdo con la norma ASTM D638 de al menos el 28 %, en algunos casos de al menos el 40 % aproximadamente, en otros casos de al menos el 45 % aproximadamente, y en realizaciones particulares de al menos el 50 % aproximadamente.

En realizaciones de la invención, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen un módulo de tracción medido de acuerdo con la norma ASTM D638 de al menos 195 kpsi (1,34 GPa), en algunos casos de al menos 200 kpsi aproximadamente (1,38 GPa), en otros casos de al menos 210 kpsi aproximadamente (1,45 GPa) y en realizaciones particulares de al menos 220 kpsi aproximadamente (1,52 GPa).

En realizaciones de la invención, los polímeros de estireno modificados contra impactos de la invención normalmente tienen un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ASTM D790 de al menos 250 kpsi (1,72 GPa), en algunos casos de al menos 260 kpsi aproximadamente (1,79 GPa), en otros casos de al menos 270 kpsi aproximadamente (1,86 GPa) y en realizaciones particulares de al menos 280 kpsi aproximadamente (1,93 GPa).

La presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos de la invención y no se pretende que sean limitantes. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

25 Ejemplos

En los Ejemplos, la ESCR se mide de acuerdo con los procedimientos de esfuerzo constante y de deformación constante descritos anteriormente, la temperatura de deformación térmica VICAT se mide de acuerdo con la norma ASTM D1525, el brillo especular se mide de acuerdo con la norma ASTM D523 con un ángulo de visión de 60°, el esfuerzo de tracción a fluencia, la deformación de tracción hasta rotura y el módulo de tensión se midieron de acuerdo con la norma ASTM D638, y el módulo de flexión se mide de acuerdo con la norma ASTM D790. Los resultados se presentan en las Tablas siguientes.

Ejemplo 1

Este ejemplo compara las propiedades físicas de un polímero de HIPS con el mismo polímero de HIPS que contiene la solución de PIB/poliolefina de acuerdo con el presente procedimiento. Una solución al 60 % de PIB que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 1250 con un parámetro de solubilidad estimado de 7,8 (cal/cm³)^{1/2} en un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con un parámetro de solubilidad estimado de 7,9 (cal/cm³)^{1/2} se compuso usando un extrusor Brabender de un solo tornillo de ¾" (1,91 cm) con una temperatura del tambor de 200 °C en Impact PS 496N (HIPS disponible en INEOS NOVA), que es una clase con un equilibrio entre rigidez y tenacidad usado normalmente en aplicaciones de extrusión en láminas, a niveles del 2,5 y 4,0 % en peso. El Impact PS se compone de una matriz de polímero de estireno con un parámetro de solubilidad estimado de 9,1 (cal/cm³)^{1/2} y un polímero de modificación contra impactos con un parámetro de solubilidad estimado de 8,4 (cal/cm³)^{1/2}. La muestra de ensayo se moldeó por inyección utilizando un All-Rounder 221-55-230 (ARBURG GmbH + Co KG, Lossburg, Alemania) con una temperatura del tambor de 240 °C y una temperatura del molde de 65 °C. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (la designación (c) indica una muestra control de la técnica anterior para su comparación).

Muestra nº	A	B	C	D	E	F
HIPS (% en peso)	100 (c)	97,5	96	100 (c)	97,5	96
Solución de PIB/LLDPE (% en peso)	0 (c)	2,5	4	0 (c)	2,5	4
ESCR a esfuerzo constante (minutos hasta fallo)	24	54	90	26	65	66
ESCR a esfuerzo constante (% de mejora sobre el control)		125	276		150	152
MFR (g/10 min)	3,2	3,6	6,2	3,1	3,3	3,8
Tamaño de partícula de caucho (µm)	2,2			2,2		
Vicat (°C)	99,7	100,1	100,1	100,1	100,1	100,2
Resistencia al impacto de Izod (ft-lb/in)	2,5	2,4	2,2	2,2	2,0	1,9
Brillo especular a 60°	61	57	50	67	67	57
Esfuerzo de tracción a fluencia (psi)	3202	3142	3227	3277	3229	3218

(continuación)

Muestra nº	A	B	C	D	E	F
Deformación de tracción hasta rotura (%)	55	65	53	60	28	45
Módulo de tracción (kpsi)	246	236	231	256	245	232
Módulo de flexión (kpsi)	291	288	289	312	298	290

5 Como muestran los datos, la ESCR a esfuerzo constante se dobló a la carga más baja y mejoró adicionalmente a la carga más alta. Toda reducción de los valores de las propiedades físicas se encuentra dentro de las tolerancias comerciales prácticas. Un beneficio adicional observado fue que también se mejoró la procesabilidad del presente polímero de estireno modificado contra impactos.

Además, las muestras del presente polímero de estireno modificado contra impactos en este ejemplo (que contiene la solución polimérica de PIB/LLDPE) demostraron una combinación única de alto rendimiento de la ESCR y brillo elevado. Normalmente, estas dos propiedades deseables son mutuamente excluyentes.

10 Ejemplo 2

15 Este ejemplo compara las propiedades físicas de un polímero de HIPS con el mismo polímero de HIPS que contiene la solución de PIB/poliolefina de acuerdo con el presente procedimiento. El PIB al 60 % en LLDPE del Ejemplo 1 se compuso en Impact PS 476 N (HIPS disponible en INEOS NOVA), una clase para extrusión en láminas con una buena ESCR y propiedades de procesabilidad, a un nivel del 2,5 % en peso. El Impact PS está constituido de una matriz de polímero de estireno con un parámetro de solubilidad estimado de $18,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ y un polímero de modificación contra impactos con un parámetro de solubilidad estimado de $17,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$. Los resultados se muestran en la tabla a continuación (la designación (c) indica una muestra de control de la técnica anterior para su comparación).

Muestra nº	G	H	I	J
HIPS (% en peso)	100 (c)	97,5	100 (c)	97,5
Solución de PIB/LLDPE (% en peso)	0 (c)	2,5	0 (c)	2,5
ESCR a esfuerzo constante (minutos hasta fallo)	68	93	117	228
ESCR a esfuerzo constante (% de mejora sobre el control)		37		95
Retención de la elongación (%)	30	50	10	59
ESCR a esfuerzo constante (% de mejora sobre el control)		68		505
MFR (g/10 min.)	3,7	4,2	3,4	3,9
Tamaño de partícula de caucho (µm)	5,7		5,5	
Vicat (°C)	100,7	100,5	100,6	100,5
Resistencia al impacto de Izod (ft-lb/in)	2,3	2,2	2,4	1,9
Brillo especular a 60°	21	18	25	24
Esfuerzo de tracción a fluencia (psi)	2689	2672	2826	2743
Deformación de tracción hasta rotura (%)	69	83	67	74
Módulo de tracción (kpsi)	224	212	237	224
Módulo de flexión (kpsi)	263	263	298	283

20 Como muestran los datos, la ESCR a esfuerzo constante y la ESCR a deformación constante mejoraron significativamente con el presente polímero de estireno modificado contra impactos en comparación con el mismo HIPS que no contiene la solución de PIB/LLDPE. Toda reducción en los valores de las propiedades físicas se encuentra dentro de las tolerancias comerciales prácticas.

Ejemplo 3

25 Este ejemplo compara las propiedades físicas de un polímero HIPS con el mismo polímero HIPS que contiene la solución de PIB/poliolefina de acuerdo con el presente procedimiento. El PIB al 60 % en LLDPE de los Ejemplos 1 y 2 se compuso en una clase de Impact PS 2710 (INEOS NOVA) de alta ESCR usada normalmente para aplicaciones de extrusión y termoformado, a un nivel del 2,5 % en peso. El Impact PS está constituido de una matriz de polímero de estireno con un parámetro de solubilidad estimado de $18,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ y un polímero de modificación contra impactos con un parámetro de solubilidad estimado de $17,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$. Los resultados se muestran en la tabla a continuación (la designación (c) indica una muestra de control de la técnica anterior para su comparación).

Muestra nº	K	L	M	N
HIPS (% en peso)	100 (c)	97,5	100 (c)	97,5
Solución de PIB/LLDPE (% en peso)	0 (c)	2,5	0 (c)	2,5
ESCR a esfuerzo constante (minutos hasta fallo)	154	194	161	299
ESCR a esfuerzo constante (% de mejora sobre el control)		26		85
Retención de la elongación (%)	60	100	43	98

ES 2 536 570 T3

(continuación)

Muestra nº	K	L	M	N
ESCR a esfuerzo constante (% de mejora sobre el control)		66		125
MFR (g/10 min.)	2,9	3,4	3,0	3,4
Tamaño de partícula de caucho (µm)	7,8		7,8	
Vicat (°C)	101,1	101,0	101,3	101,1
Resistencia al impacto de Izod (ft-lb/in)	2,2	2,1	2,2	1,8
Brillo especular a 60°	18	14	22	25
Esfuerzo de tracción a fluencia (psi)	2559	2537	2646	2577
Deformación de tracción hasta rotura (%)	56	70	64	73
Módulo de tracción (kpsi)	218	202	229	217
Módulo de flexión (kpsi)	259	254	281	267

5 Como muestran los datos, la ESCR a esfuerzo constante y la ESCR a deformación constante mejoraron significativamente con el presente polímero de estireno modificado contra impactos en comparación con el mismo HIPS que no contiene la solución de PIB/LLDPE. Toda reducción en los valores de las propiedades físicas se encuentra dentro de las tolerancias comerciales prácticas.

Ejemplo 4

10 Este ejemplo compara las propiedades físicas de un polímero HIPS con el mismo polímero HIPS que contiene la solución de PIB/poliolefina de acuerdo con el presente procedimiento. El PIB al 60 % en LLDPE de los Ejemplos 1-3 se compuso en una clase de Impact 5410 (INEOS NOVA) de alta ESCR usado para partes extruidas y termoformadas en láminas con un acabado mate, a un nivel del 2,5 % en peso. El Impact PS está constituido de una matriz de polímero de estireno con un parámetro de solubilidad estimado de $18,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ y un polímero de modificación contra impactos con un parámetro de solubilidad estimado de $17,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$. Los resultados se muestran en la tabla a continuación (la designación (c) indica una muestra de control de la técnica anterior para su comparación).

Muestra nº	K	L	M	N
HIPS (% en peso)	100 (c)	97,5	100 (c)	97,5
Solución de PIB/LLDPE (% en peso)	0 (c)	2,5	0 (c)	2,5
ESCR a esfuerzo constante (minutos hasta fallo)	141	274	147	318
ESCR a esfuerzo constante (% de mejora sobre el control)		95		116
Retención de la elongación (%)	32	60	43	75
ESCR a esfuerzo constante (% de mejora sobre el control)		85		74
MFR (g/10 min.)	3,8	4,0	4,1	4,0
Tamaño de partícula de caucho (µm)	8,3		9,1	
Vicat (°C)	97,8	98,0	98,0	98,0
Resistencia al impacto de Izod (ft-lb/in)	2,1	1,9	2,2	2,0
Brillo especular a 60°	19,5	24,4	18,2	23,5
Esfuerzo de tracción a fluencia (psi)	2445	2371	2384	2333
Deformación de tracción hasta rotura (%)	52	60	42	61
Módulo de tracción (kpsi)	229	219	226	211
Módulo de flexión (kpsi)	282	269	274	262

20 Como muestran los datos, la ESCR a esfuerzo constante y la ESCR a deformación constante mejoraron significativamente con el presente polímero de estireno modificado contra impactos en comparación con el mismo HIPS que no contiene la solución de PIB/LLDPE. Toda reducción en los valores de las propiedades físicas se encuentra dentro de las tolerancias comerciales prácticas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de mejora de la resistencia al agrietamiento por esfuerzo de un polímero de estireno modificado contra impactos que comprende la combinación del 95 al 99,5 % en peso de un polímero de estireno modificado contra impactos con el 0,5 al 5 % en peso de una solución polimérica que comprende
- 5 (i) del 25 al 75 % en peso de un polímero obtenido a partir de uno o más monómeros de acuerdo con la fórmula $\text{CH}_2\text{CR}^3\text{CR}^2$, en la que R^3 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ y R^2 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineal, ramificado o cíclico, y (ii) del 25 al 75 % en peso de una poliolefina que comprende una o más alfa olefinas C_2 a C_{12} , y en el que además la diferencia entre el parámetro de solubilidad del polímero obtenido a partir de uno o más monómeros de acuerdo con la fórmula $\text{CH}_2\text{CR}^3\text{CR}^2$ y el parámetro de solubilidad de la poliolefina no es superior
- 10 a $2 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada uno de R^3 y R^2 es metilo.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de estireno contiene restos monoméricos de monómeros de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno, para-metilestireno, terc-butil estireno, dimetilestireno, sus derivados nucleares bromados o clorados y sus combinaciones.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de estireno modificado contra impactos contiene un polímero de modificación contra impactos que comprende restos monoméricos de estireno, butadieno, isopreno, acrilonitrilo, etileno, alfa olefinas C_3 a C_{12} , y sus combinaciones.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de estireno modificado contra impactos se combina con la solución polimérica mediante mezcla fundida.
- 20 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la solución polimérica y el parámetro de solubilidad del polímero de estireno no es superior a $3,1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, y/o en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la solución polimérica y el parámetro de solubilidad del polímero de modificación contra impactos no es superior a $2 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.
- 25 7. Un polímero de estireno modificado contra impactos preparado de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1.
8. El polímero de estireno modificado contra impactos de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el polímero de estireno contiene restos monoméricos de monómeros de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno, para-metilestireno, terc-butil estireno, dimetilestireno, sus derivados nucleares bromados o clorados y sus combinaciones.
- 30 9. El polímero de estireno modificado contra impactos de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el polímero de estireno modificado contra impactos contiene un polímero de modificación contra impactos que comprende restos monoméricos de estireno, butadieno, isopreno, acrilonitrilo, etileno, alfa olefinas C_3 a C_{12} , y sus combinaciones.
- 35 10. El polímero de estireno modificado contra impactos de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad del polímero obtenido a partir de uno o más monómeros de acuerdo con la fórmula $\text{CH}_2\text{CR}^3\text{CR}^2$ y el parámetro de solubilidad de la poliolefina no es superior a $1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.
11. El polímero de estireno modificado contra impactos de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la solución polimérica y el parámetro de solubilidad del polímero de estireno no es superior a $3,1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, y/o
- 40 en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la solución polimérica y el parámetro de solubilidad del polímero de modificación contra impactos no es superior a $2 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.
12. Un polímero de estireno modificado contra impactos que comprende:
- (a) del 95 al 99,5 % en peso de un polímero de estireno modificado contra impactos que comprende un polímero de estireno y un polímero de modificación contra impactos; y
- 45 (b) del 0,5 al 5 % en peso de una solución polimérica que contiene del 25 al 75 % en peso de un polímero obtenido a partir de uno o más monómeros de acuerdo con la fórmula $\text{CH}_2\text{CR}^3\text{CR}^2$, en la que R^3 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ y R^2 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineal, ramificado o cíclico, y del 25 al 75 % en peso de una poliolefina que comprende una o más alfa olefinas C_2 a C_{12} , y
- en el que la diferencia entre el parámetro de solubilidad del polímero obtenido a partir de uno o más monómeros de acuerdo con la fórmula $\text{CH}_2\text{CR}^3\text{CR}^2$, en la que R^3 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ y R^2 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineal, ramificado o cíclico, y el parámetro de solubilidad de la poliolefina no es superior a $1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la solución polimérica y el parámetro de solubilidad de polímero de estireno no es superior a $3,1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, y la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la solución polimérica y el parámetro de solubilidad del polímero de modificación contra impactos
- 50

no es superior a $2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

- 5 13. El polímero de estireno modificado contra impactos de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el polímero de estireno contiene restos monoméricos de monómeros de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno, para-metilestireno, terc-butil estireno, dimetilestireno, sus derivados nucleares bromados o clorados y sus combinaciones.
14. El polímero de estireno modificado contra impactos de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el polímero de estireno modificado contra impactos contiene un polímero de modificación contra impactos que comprende restos monoméricos de estireno, butadieno, isopreno, acrilonitrilo, etileno, alfa olefinas C₃ a C₁₂, y sus combinaciones.
- 10 15. El polímero de estireno modificado contra impactos de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el polímero de estireno modificado contra impactos tiene una ESCR determinada de acuerdo con la norma ASTM D1693 que es superior a la ESCR determinada de acuerdo con la norma ASTM D1693 para un polímero de estireno modificado contra impactos de la misma composición que no contiene la solución polimérica.