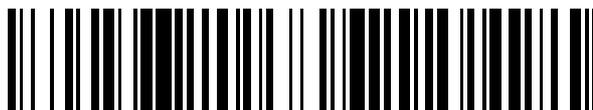


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 736**

51 Int. Cl.:

C08F 279/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2001 E 01309031 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 1201694**

54 Título: **Composición de poliestireno modificado con caucho resistente a los fluorocarburos**

30 Prioridad:

24.10.2000 JP 2000323801

15.01.2001 JP 2001006546

19.03.2001 JP 2001078555

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

20.05.2016

73 Titular/es:

TOYO ENGINEERING CORPORATION (100.0%)

5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku

Tokyo 100-6511, JP

72 Inventor/es:

KAWANO, KOJI y

MATSUBA, KENICHIRO

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 570 736 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliestireno modificado con caucho resistente a los fluorocarburos.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una composición de poliestireno modificado con caucho que tiene excelentes propiedades de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) y, más específicamente, se refiere a una composición de poliestireno modificado con caucho resistente a los fluorocarburos.

Descripción de la técnica anterior

15 En general, los poliestirenos modificados con caucho son moldeables y tienen excelentes propiedades físicas y, por lo tanto, son adecuados para uso en diversas aplicaciones. No obstante, los poliestirenos modificados con caucho convencionales tienen poca resistencia a los compuestos de carbono-flúor (es decir, fluorocarburos) o a los aceites y, debido a esto, tienden a desarrollar grietas por tensión ambiental y otros problemas tras ser usados durante un corto período de tiempo.

20 Se han analizado distintos poliestirenos modificados con caucho que tienen propiedades de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental cuando se exponen a aceites de cadena larga o a grasas, como se describe en la solicitud de patente japonesa vía PCT, abierta a consulta por el público, nº 504450/1996 y en la solicitud de patente japonesa, abierta a consulta por el público, nº 12845/1996. En dichos documentos se describe la resistencia al aceite de los poliestirenos modificados con caucho que se usan en envases de margarina, bandejas de frigoríficos y similares. No obstante, dichos documentos no describen poliestirenos que tienen propiedades de resistencia a los fluorocarburos satisfactorias. En los documentos EP0902047, EP0458773 y US5861455 se describen composiciones de polímero de estireno modificado con caucho.

30 Cuando los poliestirenos modificados con caucho se usan como revestimientos de frigoríficos, los compuestos de carbono-flúor residuales, que se usan como espumantes en la espuma de poliuretano que contacta con el revestimiento, afectan considerablemente a las propiedades físicas del poliestireno. El contacto con dichos compuestos de carbono-flúor provoca la aparición de grietas en el poliestireno. A fin de evitar dichas grietas, es necesario proporcionar un material resistente a los fluorocarburos entre el revestimiento y el poliuretano o utilizar un material caro, tal como una resina de ABS, que tenga propiedades de resistencia a los fluorocarburos. Por lo tanto, es aconsejable desarrollar un poliestireno modificado con caucho que por sí mismo tenga propiedades de resistencia a los fluorocarburos.

RESUMEN DE LA INVENCION

40 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de poliestireno modificado con caucho que tenga propiedades de resistencia a los fluorocarburos. Los inventores de la presente invención han descubierto que las propiedades de resistencia a los fluorocarburos de las composiciones de poliestireno modificado con caucho dependen del diámetro medio de partícula en volumen, del contenido de gel y del grado de hinchamiento de las partículas de caucho de la composición.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

50 La fig. 1 es una plantilla elipsoidal de 1/4 con una escala para observar visualmente la aparición de un cuarteo o una grieta en una muestra de una composición de poliestireno modificado con caucho según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERENTES

55 Por lo tanto, en una primera forma de realización, la presente invención proporciona una composición de poliestireno modificado con caucho que comprende partículas de caucho de polibutadieno dispersas en una matriz de poliestireno, en la que el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas de caucho de polibutadieno oscila entre 8 y 11 μm , el contenido de gel de la composición oscila entre el 25 y el 35 % en peso y el grado de hinchamiento de la composición oscila entre 13 y 22.

El componente de caucho de polibutadieno de la composición de poliestireno modificado con caucho de la presente invención puede ser cualquier caucho de polibutadieno disponible en el mercado, que incluye homopolímeros de polibutadieno, por ejemplo, 1,2-polibutadieno, 1,4-polibutadieno, combinaciones de los mismos e isómeros cis y trans de los mismos y copolímeros de butadieno con otros comonómeros copolimerizables adecuados, por ejemplo, 5 cauchos de poliestireno-butadieno y cauchos de polibutadieno-acrilonitrilo. La viscosidad Mooney del componente de caucho de polibutadieno de la composición de poliestireno modificado con caucho según la presente invención, medida a 100 °C (es decir, $ML_{1+4}(100\text{ °C})$), oscila preferentemente entre 40 y 80 y una solución de tolueno del 5,43 % en peso del caucho de polibutadieno tiene una viscosidad, a 25 °C, de entre 50 y 300 centipoise. Ejemplos de cauchos de polibutadieno adecuados incluyen, por ejemplo, NF55A (nombre comercial, fabricado por Asahi 10 Chemical Industry Co., Ltd.), DIENE 55AC y 70AC (marcas, fabricados por Firestone Co., Ltd.), Taktene 550 y 710, Buna CB HX530 y Buna CB 1414 (nombres comerciales, fabricados por Beyer AG) y BR 1220SU (nombre comercial, fabricado por Nippon Zeon Co., Ltd.).

La fase de poliestireno de la composición de poliestireno modificado con caucho es polímero de estireno o una 15 mezcla de estireno que contiene al menos un comonómero copolimerizable con estireno, preferentemente, en una cantidad del 10 % en peso o inferior. El poliestireno matriz tiene, preferentemente, un peso molecular medio ponderal de entre 140.000 y 280.000. Preferentemente, el comonómero puede incluir, por ejemplo, un α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, anhídrido maleico, maleimida, N-fenilmaleimida, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

20 La composición de poliestireno modificado con caucho de la presente invención se puede preparar mediante cualquier proceso adecuado y no se limita a un procedimiento específico. Por ejemplo, el poliestireno modificado con caucho se puede preparar mediante procedimientos de polimerización en suspensión o de polimerización en masa convencionales, en los que el poliestireno se polimeriza en presencia de caucho de polibutadieno. Procedimientos 25 para preparar poliestireno modificado con caucho se describen, por ejemplo, en la *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Four Edition, Volume 19, John Wiley & Sons, New York (1996)*, páginas 860 a 862 y en la bibliografía que se describe en dicho documento, que se incorpora a este documento como referencia. Debido a que el poliestireno no se puede mezclar con el caucho de polibutadieno, durante la polimerización, la fase de caucho de polibutadieno se separa de la matriz de poliestireno en forma de pequeñas partículas de caucho de polibutadieno en 30 suspensión en la matriz de poliestireno.

A fin de regular el peso molecular o la velocidad de la polimerización se puede añadir a la mezcla de reacción un modificador de peso molecular, tal como un compuesto de azufre, o un iniciador de reacción, tal como un peróxido (por ejemplo, peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoil, peróxido de cumilo, etc.) y compuestos azoicos 35 (por ejemplo, azobisisobutironitrilo, etc.). Además, también se pueden añadir disolventes, por ejemplo a efectos de reducir la viscosidad de una solución de polimerización, potenciar la transmisión del calor para la eliminación del calor de polimerización y evitar el calentamiento localizado potenciando la agitación apropiada. Ejemplos de disolventes preferentes incluyen benceno, tolueno, etilbenceno, xileno y mezclas de los mismos.

40 Si el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas de caucho de las composiciones de la presente invención oscila entre, aproximadamente, 2 y 5 μm , no se observan propiedades de resistencia a los fluorocarburos y, por lo tanto, son necesarios diámetros de partícula del caucho de 6 μm o superiores. A medida que aumentan los diámetros de partícula, mejoran las propiedades de resistencia a los fluorocarburos de los poliestirenos modificados con caucho, no obstante, si los diámetros de partícula son demasiado grandes, empeora la resistencia al impacto de 45 los poliestirenos modificados con caucho. Por consiguiente, el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas de caucho oscila entre 8 y 11 μm .

El contenido de gel en las composiciones de poliestireno modificado con caucho de la presente invención oscila entre el 25 y el 35 % en peso.

50 Se prefiere que el grado de hinchamiento de las composiciones de poliestireno modificado con caucho de la presente invención sea elevado, no obstante si el grado de hinchamiento es demasiado elevado, empeora la resistencia al impacto y la rigidez. Por consiguiente, el grado de hinchamiento oscila preferentemente entre 13 y 22, más preferentemente, entre 14 y 20.

55 No existen restricciones especiales respecto a las técnicas para eliminar el disolvente y el monómero no reaccionado desvolatilizando las composiciones de la presente invención, sin embargo, los procedimientos preferentes someten las composiciones de la presente invención al mínimo calentamiento posible, debido a que el grado de hinchamiento disminuye cuando la composición se somete a un mayor calentamiento.

La presente invención se describirá más detalladamente haciendo referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Se midió el diámetro medio de partícula en volumen de una composición de poliestireno modificado con caucho de la presente invención, preparada con el procedimiento que se ha descrito anteriormente, con un dispositivo de medición de la distribución del tamaño de partícula, de tipo análisis por láser.

El peso del gel de las composiciones de poliestireno modificado con caucho se midió como sigue: se disolvió 1 g de la composición de poliestireno modificado con caucho en 30 ml de una solución de metil etil cetona/metanol, en una proporción en volumen de 20/3, a lo que siguió la separación centrífuga de la parte no disuelta de la composición de la parte disuelta de la composición. El material no disuelto resultante se secó por vacío y, posteriormente, se pesó para obtener el peso del gel (G, en unidades de gramos). El contenido de gel se calculó según la ecuación $G/1 \times 100$ (%).

El grado de hinchamiento se calculó como sigue: se disolvieron 0,4 g de la composición de poliestireno modificado con caucho en 20 ml de tolueno, a lo que siguió la separación centrífuga de la parte no disuelta de la composición de la parte disuelta. Se decantó el líquido sobrenadante y, posteriormente, se midió el peso TG (en unidades de gramos) del gel no disuelto. A continuación, se secó por vacío el gel y se midió el peso DG (en unidades de gramos) del gel seco. El grado de hinchamiento se calculó usando la ecuación TG/DG.

Como se muestra en la fig. 1, las propiedades de resistencia a los fluorocarburos de la composición de poliestireno modificado con caucho se midieron como sigue: en primer lugar, se moldeó la composición de poliestireno modificado con caucho en una muestra que tenía una anchura de 50 mm, una longitud de 150 mm y un grosor de 1,3 mm. Posteriormente, la muestra se acopló a la plantilla elipsoidal de 1/4 1, con una escala. Después, la plantilla se colocó en un recipiente cerrado que tenía una capacidad de 11 litros, mantenido a una temperatura constante (23 °C) en una cámara termostática. También se colocó en el recipiente cerrado una placa de Petri que contenía 50 ml de Flon 141b. Transcurridas 16 horas, la plantilla 1 se extrajo del recipiente cerrado y se leyó la menor graduación (n) en la posición en la que aparecieron cuarteos o grietas en la muestra. Posteriormente, se calculó una deformación crítica (ϵ) según la siguiente ecuación.

$$\epsilon = \frac{bt}{2a^2} \left(1 + \frac{a^2 - b^2}{a^4} X^2 \right)^{\left(\frac{-3}{2} \right)}$$

en la que

a es la longitud del eje largo (150 mm) de la plantilla elipsoidal de 1/4,
 b es la longitud del eje corto (45 mm) de la plantilla elipsoidal de 1/4 y
 t es el grosor (1,3 mm) de la muestra.

La fórmula de la elipse se representó con $X = \text{acos}\theta$ e $Y = \text{bsen}\theta$, donde la relación entre el ángulo excéntrico θ y n es como sigue: $n = (90 - \theta)/5$, en la que el eje X es la dirección del eje largo y el eje Y es la dirección del eje corto.

Por consiguiente, una mejor resistencia a los fluorocarburos se indica con valores mayores de ϵ .

Ejemplo 1

Se preparó una composición de poliestireno modificado con caucho, que tenía un contenido de gel del 30,6 % en peso, un diámetro medio de partícula en volumen de 9 μm y un grado de hinchamiento de 14,3, polimerizando estireno en presencia de DIENE 70AC (Firestone Co., Ltd.). No se observaron grietas cuando se midió la deformación crítica de una muestra de la composición. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2

Se preparó una composición de poliestireno modificado con caucho, que tenía un contenido de gel del 27,3 % en peso, un grado de hinchamiento de 17,4 y por lo demás igual que en el ejemplo 1, polimerizando estireno en presencia de DIENE 55AC (Firestone Co., Ltd.). No se observaron grietas cuando se midió la deformación crítica de una muestra de la composición. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se preparó una composición de poliestireno modificado con caucho polimerizando estireno en presencia de polibutadieno, de manera que el poliestireno de la fase de poliestireno tuviera un peso molecular medio ponderal de 220.000 y otras propiedades que se muestran en la tabla 1. No se observaron grietas cuando se midió la deformación crítica de una muestra de la composición. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se preparó una composición de poliestireno modificado con caucho, que tenía un contenido de gel del 28,2 % en peso, un diámetro medio de partícula en volumen de 8,8 µm y un grado de hinchamiento de 16,0, polimerizando estireno en presencia de BR 1220SU (Nippon Zeon, Co., Ltd.). No se observaron grietas cuando se midió la deformación crítica de una muestra de la composición. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

15

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Contenido de gel (% en peso)	30,6	27,3	28,5	28,2
Grado de hinchamiento	14,3	17,4	15,5	16
Diámetro medio de partícula en volumen del polibutadieno (µm)	9	8,7	8,8	8,8
Peso molecular de la fase de poliestireno (g/mol)	158.000	155.000	220.000	180.000
Deformación crítica	Sin grieta	Sin grieta	Sin grieta	Sin grieta

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una composición de poliestireno modificado con caucho, que tenía las propiedades que se muestran en la tabla 2, con el mismo caucho de polibutadieno que en el ejemplo 1. La deformación crítica de una muestra preparada a partir de la composición, según se ha descrito anteriormente, tenía un valor mínimo de 0,31. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

25

Se preparó una composición de poliestireno modificado con caucho, que tenía las propiedades que se muestran en la tabla 2, con el mismo caucho de polibutadieno que en el ejemplo 1. La deformación crítica de una muestra preparada a partir de la composición, según se ha descrito anteriormente, tenía un valor mínimo de 0,53. Los resultados se muestran en la tabla 2.

30

Ejemplo comparativo 3

Se preparó una composición de poliestireno modificado con caucho, de uso común, que tenía un contenido de gel, un grado de hinchamiento y un diámetro medio de partícula en volumen que eran inferiores a los de los ejemplos 1 a 3 de la tabla 1, polimerizando estireno en presencia de DIENE 55AC (Firestone Co., Ltd.). Los intentos de medir la deformación crítica de una muestra preparada a partir de la composición no fueron satisfactorios debido a que se disolvió la superficie de la muestra y no parecía resistir a los fluorocarburos, resultando imposible realizar las mediciones de deformación crítica. Los resultados se muestran en la tabla 2.

40 Tabla 2

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Contenido de gel (% en peso)	29,0	22,5	19,2
Grado de hinchamiento	12,8	14,7	12,5
Diámetro medio de partícula en volumen del polibutadieno (µm)	8,4	8,8	5,3
Peso molecular de la fase de poliestireno (g/mol)	160.000	160.000	205.000
Deformación crítica	0,31	0,53	Se disolvió la superficie

Las composiciones de poliestireno modificado con caucho de la presente invención tienen excelentes propiedades de resistencia a los fluorocarburos. Las propiedades físicas de dichas composiciones no se ven afectadas considerablemente por el contacto con compuestos de carbono-flúor, por ejemplo, cuando dichas composiciones se usan como revestimientos de un frigorífico, y no aparecen grietas, prolongando de ese modo la duración del frigorífico.

Los documentos de prioridad de la presente solicitud, solicitud de patente japonesa nº 2000-323801 presentada el 24 de octubre de 2000, nº 2001-006546 presentada el 15 de enero de 2001 y nº 2001-078555 presentada el 19 de marzo de 2001, se incorporan al presente documento como referencia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de estireno modificado con caucho resistente a los fluorocarburos que comprende partículas de homopolímero o copolímero de butadieno dispersas en homopolímero o copolímero de estireno, en la que las partículas de polímero de butadieno tienen un diámetro medio de partícula en volumen de 8 a 11 μm y la composición tiene un contenido de gel del 25 al 35 % en peso y un grado de hinchamiento de 13 a 22, en la que el polímero de butadieno tiene una viscosidad Mooney ($ML_{1+4}(100\text{ }^\circ\text{C})$) de 40 a 80 y una solución de tolueno del 5,43 % en peso del polímero de butadieno tiene una viscosidad, a 25 $^\circ\text{C}$, de 50 a 300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$; en la que el polímero de estireno tiene un peso molecular medio ponderal que oscila entre 140.00 y 280.000 y en la que no aparecen cuarteos o grietas cuando una muestra de la composición de polímero de estireno modificado con caucho, que tiene una anchura de 50 mm, una longitud de 150 mm y un grosor de 1,3 mm, se expone a Flon 141B como parte de un procedimiento para medir las propiedades de resistencia a los fluorocarburos de la composición de polímero de estireno modificado con caucho, en la que el procedimiento tiene las siguientes etapas:
- i) acoplar la muestra a una plantilla elipsoidal de 1/4 (1) con una escala;
 - ii) colocar la plantilla en un recipiente cerrado que tiene una capacidad de 11 litros, mantenido a una temperatura constante de 23 $^\circ\text{C}$ en una cámara termostática;
 - iii) colocar dentro del recipiente cerrado una placa de Petri que contiene 50 ml de Flon 141b;
 - iv) extraer la plantilla del recipiente cerrado transcurridas 16 horas y
 - v) leer la menor graduación (n) en la posición en la que aparecieron cuarteos o grietas en la muestra, si procede.
2. La composición de polímero de estireno modificado con caucho de la reivindicación 1, en la que el grado de hinchamiento es de 14 a 20.
3. La composición de polímero de estireno modificado con caucho de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de butadieno es un homopolímero de butadieno.
4. La composición de polímero de estireno modificado con caucho de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el polímero de butadieno es un copolímero de butadieno con estireno, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.
5. La composición de polímero de estireno modificado con caucho de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de estireno es un homopolímero de poliestireno o un copolímero de estireno.
6. La composición de polímero de estireno modificado con caucho de la reivindicación 5, en la que el copolímero de estireno comprende el 10 % en peso o menos de al menos un comonomero.
7. El polímero de estireno modificado con caucho de la composición de la reivindicación 6, en el que el comonomero es un monómero seleccionado del grupo constituido por un α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, anhídrido maleico, maleimida, N-fenilmaleimida, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

Fig. 1

