

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 320**

51 Int. Cl.:

**C25D 5/56** (2006.01)  
**C08L 25/12** (2006.01)  
**C08L 51/04** (2006.01)  
**C08L 55/02** (2006.01)  
**C08F 279/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2011 E 11190353 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2460854**

54 Título: **Artículo que puede someterse a electrodeposición realizado a partir de una composición de resina de poliestireno modificado con caucho**

30 Prioridad:

**03.12.2010 TW 099142282**  
**22.04.2011 TW 100114204**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.04.2017**

73 Titular/es:

**CHI MEI CORPORATION (100.0%)**  
**59-1 San Chia**  
**Jan te, Tianan city, TW**

72 Inventor/es:

**WU, CHIEN-CHUNG;**  
**KUO, CHUN-TING;**  
**SU, WEN-YI y**  
**FANG, CHEN-HSIANG**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 608 320 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**

Artículo que puede someterse a electrodeposición realizado a partir de una composición de resina de poliestireno modificado con caucho.

5 La presente invención se refiere a una composición de resina de poliestireno modificado con caucho, más particularmente a una composición de resina de poliestireno modificado con caucho para fabricar un artículo que se puede electrodepositar que presenta unas propiedades de electrodeposición superiores a la vez que preferentemente conserva propiedades físicas satisfactorias.

10 Las composiciones de resina de poliestireno modificado con caucho se han utilizado ampliamente para producir diversos productos, tales como piezas de interior o de exterior de automóviles, piezas de equipos eléctricos y electrónicos o similares debido a la buena procesabilidad y la buena resistencia mecánica de los mismos. Específicamente, los productos moldeados fabricados a partir de resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) habitualmente se electrodepositan para otorgar una apariencia metálica a los productos moldeados, tales como piezas para automóviles.

20 Antes de electrodepositarlos, los productos moldeados fabricados a partir de resina ABS se decapan con ácido con el fin de proporcionar a los productos moldeados microestructuras (tales como microcavidades) en la superficie de los mismos. De esta forma puede mejorarse la adhesión de la capa de electrodeposición metálica formada con la superficie de los productos moldeados.

No obstante, existen los siguientes problemas cuando los productos moldeados fabricados a partir de resina ABS convencional se electrodepositan:

- 25
- (1) Existe una presencia de poros formados en la superficie de los productos moldeados electrodepositados, de forma que la apariencia de los productos moldeados electrodepositados no es satisfactoria.
  - 30 (2) Las propiedades de decapado de los productos moldeados fabricados a partir de la resina ABS convencional son inferiores, de forma que la adhesión de la capa de electrodeposición a la superficie de los productos moldeados es insuficiente y, por lo tanto, la capa de electrodeposición se desprende fácilmente.
  - 35 (3) La resistencia mecánica de los productos moldeados fabricados a partir de la resina ABS convencional se reduce después del decapado y la electrodeposición, de modo que la aplicación de los productos moldeados es limitada.

40 La patente taiwanesa N° TW322488 divulga una composición de resina de estireno modificado con caucho que tiene una resistencia al impacto superior, uniformidad de brillo y estabilidad térmica. No obstante, aún existen los problemas asociados con los poros y la menor adhesión de la capa de electrodeposición cuando un artículo fabricado a partir de la composición de resina de estireno modificado con caucho se electrodeposita.

El documento US 5 795 936 A divulga mezclas que comprenden partículas de caucho injertado con estireno/acrilonitrilo en dispersión y en solución, que se utilizan en artículos que se pueden electrodepositar.

45 El documento EP 0 158 258 A2 divulga composiciones que comprenden cauchos ocluidos y sus aplicaciones en artículos que se pueden electrodepositar.

50 Según la invención, se proporciona un artículo que se puede electrodepositar según la reivindicación 1, que presenta una capa seccionada que define una unidad de superficie, pudiendo obtenerse dicho artículo que se puede electrodepositar a partir de una composición de resina de poliestireno modificado con caucho, en el que dicha composición incluye una matriz de resina, partículas de caucho de oclusión dispersadas en la matriz de resina y partículas de caucho de no oclusión dispersadas en la matriz de resina. La razón de superficie de sección total de las partículas de caucho de oclusión con respecto a las partículas de caucho de no oclusión varía de 1,1 a 14. Las partículas de caucho de oclusión tienen un espesor de injerto medio que varía de 100 Å a 280 Å. Las partículas de caucho de oclusión tienen un tamaño de partícula medio que varía de 0,35 µm a 0,8 µm. Preferentemente, la combinación de las partículas de caucho de oclusión y las partículas de caucho de no oclusión está incluida en un intervalo del 20 al 40% en peso en base al 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho.

60 Preferentemente, la combinación de la matriz de resina, las partículas de caucho de oclusión y las partículas de caucho de no oclusión incluye de 10 a 35% en peso de una unidad monomérica de cianuro de vinilo, de 10 a 30% en peso de una unidad monomérica de dieno conjugado, de 45 a 75% en peso de una unidad monomérica de estireno y de 0 a 20% en peso de una unidad monomérica de vinilo copolimerizable sobre la base de 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho.

65 Otro objeto de la invención es la utilización, según la reivindicación 10, del poliestireno modificado con caucho

definido en las reivindicaciones 1 a 9 para fabricar un artículo que se puede electrodepositar.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "partículas de caucho de oclusión" significa que cada una de las partículas de caucho de oclusión incluye una partícula a base de caucho y un copolímero de cianuro de vinilo-estireno ocluido en la partícula a base de caucho y que tiene un tamaño no inferior a 0,05 µm.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "partículas de caucho de no oclusión" significa que cada una de las partículas de caucho de no oclusión incluye una partícula a base de caucho y un copolímero de cianuro de vinilo-estireno, y en las partículas de caucho de no oclusión no existe ningún copolímero de cianuro de vinilo-estireno ocluido en la partícula a base de caucho, o existe un copolímero de cianuro de vinilo-estireno que tiene un tamaño inferior a 0,05 µm ocluido en la partícula a base de caucho.

La composición de resina de poliestireno modificado con caucho se obtiene a partir de un monómero de cianuro de vinilo, un monómero de dieno conjugado, un monómero de estireno y un monómero de vinilo copolimerizable opcional.

Los ejemplos del monómero de cianuro de vinilo incluyen acetonitrilo, α-metil-acrilonitrilo. Preferentemente, el monómero de cianuro de vinilo es acrilonitrilo. La unidad monomérica de cianuro de vinilo se deriva del monómero de cianuro de vinilo. En la composición de resina de poliestireno modificado con caucho la unidad monomérica de cianuro de vinilo está incluida en una cantidad que varía en general del 10 al 35% en peso, preferentemente del 15 al 30% en peso y de forma más preferida del 18 al 27% en peso en base al 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho. Cuando la cantidad de la unidad monomérica de cianuro de vinilo es inferior al 10% en peso, la resistencia al impacto del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho es insuficiente. Cuando la cantidad de la unidad monomérica de cianuro de vinilo es superior al 35% en peso, el tono de color del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho es inferior.

Los ejemplos del monómero de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno y compuestos de dieno conjugado ramificado C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>. Entre los ejemplos del monómero de dieno conjugado se prefieren 1,3-butadieno, isopreno y 1,3-pentadieno y es más preferido el 1,3-butadieno. Los ejemplos del monómero de dieno conjugado pueden utilizarse solos o en combinaciones de los mismos. La unidad monomérica de dieno conjugado se deriva del monómero de dieno conjugado. En la composición de resina de poliestireno modificado con caucho la unidad monomérica de dieno conjugado está incluida en una cantidad que varía en general del 10 al 30% en peso, preferentemente del 12 al 25% en peso y de forma más preferida del 14 al 20% en peso en base al 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho. Cuando la cantidad de la unidad monomérica de dieno conjugado es inferior al 10% en peso, la resistencia al impacto del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho es insuficiente. Cuando la cantidad de la unidad monomérica de dieno conjugado es superior al 30% en peso, las propiedades de electrodeposición del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho son inferiores.

Los ejemplos del monómero de estireno incluyen estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno y vinilxileno. Entre los ejemplos del monómero de estireno se prefieren estireno, α-metilestireno y p-metilestireno y es más preferido el estireno. Los ejemplos del monómero de estireno pueden utilizarse solos o en combinaciones de los mismos. La unidad monomérica de estireno se deriva del monómero de estireno. En la composición de resina de poliestireno modificado con caucho la unidad monomérica de estireno está incluida en una cantidad que varía en general del 45 al 75% en peso, preferentemente del 50 al 72% en peso y de forma más preferida del 55 al 68% en peso en base al 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho. Cuando la cantidad de la unidad monomérica de estireno es inferior al 45% en peso, la conformabilidad de procesamiento de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho es insuficiente. Cuando la cantidad de la unidad monomérica de estireno es superior al 75% en peso, la resistencia al impacto del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho es inferior.

El monómero de vinilo copolimerizable es un monómero que tiene un grupo vinilo y puede copolimerizarse con el monómero de cianuro de vinilo, el monómero de dieno conjugado y el monómero de estireno. Los ejemplos del monómero de vinilo copolimerizable incluyen un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato y un monómero de maleimida.

Los ejemplos del monómero de acrilato incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo y poli(diacrilato de etilenglicol). Entre los ejemplos del monómero de acrilato, se prefiere el acrilato de butilo.

Los ejemplos del monómero de metacrilato incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de epoxipropilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetacrilato de etileno y dimetacrilato de neopentilo. Entre los ejemplos del monómero de metacrilato, se prefieren metacrilato de metilo y metacrilato de butilo.

Los ejemplos del monómero de maleimida incluyen maleimida, N-metil-maleimida y N-fenil-maleimida.

5 Además del monómero de acrilato, el monómero de metacrilato y el monómero de maleimida descritos anteriormente, los ejemplos del monómero de vinilo copolimerizable incluyen adicionalmente un monómero de ácido acrílico (por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico), compuestos de ácido carboxílico insaturados (por ejemplo, ácido maleico anhídrido, ácido cis-metilbutenodioico anhídrido, ácido trans-metilbutenodioico anhídrido, ácido fumárico, ácido itacónico) y ésteres de los mismos (por ejemplo, fumarato de dimetilo, itaconato de dibutilo).

10 Los ejemplos del monómero de vinilo copolimerizable pueden utilizarse solos o en combinaciones de los mismos. La unidad monomérica de vinilo copolimerizable que puede utilizarse se deriva del monómero de vinilo copolimerizable. En la composición de resina de poliestireno modificado con caucho de la presente invención, la unidad monomérica de vinilo copolimerizable puede estar incluida opcionalmente en una cantidad que varía en general del 0 al 20% en peso en base al 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho. Cuando la  
15 cantidad de la unidad monomérica de vinilo copolimerizable es superior al 20% en peso, las propiedades de electrodeposición y la resistencia al impacto del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho serán inferiores.

20 Tal como se ha descrito anteriormente, la composición de resina de poliestireno modificado con caucho incluye una matriz de resina, las partículas de caucho de oclusión dispersadas en la matriz de resina y las partículas de caucho de no oclusión dispersadas en la matriz de resina.

25 Las partículas de caucho de oclusión pueden obtenerse preferentemente mediante polimerización en bloque o en solución. Específicamente, cuando se realiza la polimerización en bloque o en solución, el polímero de dieno conjugado se disuelve en el monómero de estireno, una mezcla compuesta por el monómero de estireno y una porción del monómero de cianuro de vinilo, o una mezcla compuesta por el monómero de estireno, una porción del monómero de cianuro de vinilo y un disolvente adecuado. Después se añade el monómero restante y a continuación se realiza la polimerización. Durante la polimerización, se copolimerizan porciones del monómero de cianuro de vinilo y el monómero de estireno para formar un copolímero de cianuro de vinilo-estireno sin injertar. Otras porciones  
30 del monómero de cianuro de vinilo y el monómero de estireno se injertan en el polímero de dieno conjugado para formar partículas de caucho, que se dispersan en el copolímero de cianuro de vinilo-estireno sin injertar.

35 Las partículas de caucho de no oclusión se obtienen mediante polimerización en emulsión. Específicamente, el monómero de cianuro de vinilo y el monómero de estireno se añaden a la emulsión de polímero de dieno conjugado y a continuación se realiza la polimerización por injerto. En la polimerización, la mayor parte del monómero de cianuro de vinilo y el monómero de estireno se injertan en el polímero de dieno conjugado para formar las partículas de caucho de no oclusión. Una pequeña cantidad del monómero de cianuro de vinilo y el monómero de estireno se copolimerizan para formar un copolímero de cianuro de vinilo-estireno sin injertar. Después de la polimerización en emulsión se realizan la coagulación, el lavado y la deshidratación. El producto obtenido se extrude con copolímero  
40 de cianuro de vinilo-estireno producido adicionalmente para obtener un producto que contiene las partículas de caucho de no oclusión dispersadas en el copolímero de cianuro de vinilo-estireno.

45 La composición de resina de poliestireno modificado con caucho de la presente invención se produce mezclando un primer material de resina que contiene una matriz de resina y las partículas de caucho de oclusión dispersadas en la misma con un segundo material de resina que contiene una matriz de resina y las partículas de caucho de no oclusión dispersadas en la misma.

50 Cuando una capa de sección de un artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho se observa utilizando un microscopio electrónico de transmisión, la razón de superficie de sección total de las partículas de caucho de oclusión con respecto a las partículas de caucho de no oclusión en la unidad de superficie de la capa seccionada varía de 1,1 a 14, preferentemente de 2,5 a 9. Cuando la razón de superficie de sección total es inferior a 1,1, la apariencia y la adherencia de una capa de electrodeposición formada sobre el artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho son inferiores. Cuando la razón de superficie de sección total es superior a 14, la resistencia al impacto y/o la adherencia del  
55 electrodeposición del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho son inferiores.

60 Las partículas de caucho de no oclusión incluidas en la composición de resina de poliestireno modificado con caucho tienen un tamaño de partícula medio que varía preferentemente de 0,15  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ . Las partículas de caucho de no oclusión pueden obtenerse añadiendo tensioactivo, agente de transferencia de cadena, iniciador, monómero de cianuro de vinilo y monómero de estireno a la emulsión de polímero de dieno conjugado y realizándose a continuación una copolimerización por injerto en emulsión. La emulsión de polímero de dieno conjugado puede ser un homopolímero o un copolímero del monómero de dieno conjugado mencionado anteriormente. Los ejemplos de la emulsión de polímero de dieno conjugado incluyen emulsión de polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, copolímero de butadieno-estireno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo, copolímero de butadieno-metacrilato de metilo, copolímero de isopreno-acrilato de butilo y combinaciones de los mismos. Entre los  
65

ejemplos mencionados anteriormente, se prefieren la emulsión de polibutadieno o la emulsión de copolímero de butadieno-estireno. El polímero de dieno conjugado puede polimerizarse directamente para que tenga un tamaño de partícula medio en peso que varía de 0,15  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ . Como alternativa, puede prepararse en primer lugar el polímero de dieno conjugado virgen con un tamaño de partícula medio en peso que varía de 0,05  $\mu\text{m}$  a 0,12  $\mu\text{m}$ , polímero que después se aglomera para que tenga un tamaño de partícula medio en peso que varía de 0,15  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$  mediante un procedimiento de aglomeración de caucho convencional. Los ejemplos del procedimiento de aglomeración de caucho incluyen un procedimiento de aglomeración químico, un procedimiento de aglomeración por congelación y un procedimiento de aglomeración por agitación mecánica. El procedimiento de aglomeración químico se realiza añadiendo un material ácido, tal como anhídrido acético, cloruro de hidrógeno o ácido sulfúrico; una sal metálica, tal como cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio o cloruro de magnesio; o un agente aglomerante polimérico que contiene un grupo de ácido carboxílico, tal como copolímero de ácido (met)acrílico-(met)acrilato (por ejemplo copolímero de ácido metacrílico-acrilato de butilo). En el proceso de copolimerización por injerto en emulsión, la cantidad en peso seco de la emulsión de polímero de dieno conjugado varía preferentemente del 50 al 85% en peso, y la cantidad en peso total del monómero de cianuro de vinilo y el monómero de estireno varía preferentemente del 15 al 50% en peso, en base al 100% en peso del peso combinado de la emulsión de polímero de dieno conjugado, el monómero de cianuro de vinilo y el monómero de estireno. El iniciador añadido en el proceso de polimerización se encuentra preferentemente en un intervalo que varía del 0,01 al 5,0% en peso y de forma más preferida en un intervalo que varía del 0,1 al 3,0% en peso en base al 100% en peso del peso combinado del monómero de cianuro de vinilo y el monómero de estireno. Puede añadirse una pequeña cantidad de agente de transferencia de cadena con el fin de controlar el peso molecular del copolímero de injerto. El iniciador puede ser un compuesto de peróxido, un compuesto diazoico. Los ejemplos adecuados del iniciador de peróxido incluyen iniciadores hidrosolubles, tales como peróxido, persulfato, perborato, peracetato, percarbonato de metal alcalino, peróxido de hidrógeno o peróxido de di-terc-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de terc-butilo. Los ejemplos adecuados del iniciador de compuesto diazoico incluyen 2,2'-azodi(isobutironitrilo), 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) y 1,1'-azodi(hexahidrobencenitrilo). Los ejemplos adecuados del agente de transferencia de cadena incluyen mercaptano (por ejemplo, n-dodecil-mercaptano, terc-dodecil-mercaptano), haluro, terpeno u otros compuestos que tienen propiedades de transferencia de cadena (por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno dimérico). Los ejemplos del iniciador y los ejemplos del agente de transferencia de cadena pueden utilizarse solos o en combinaciones de los mismos, respectivamente.

La copolimerización por injerto en emulsión se realiza agitando a una temperatura que varía de 20  $^{\circ}\text{C}$  a 100  $^{\circ}\text{C}$  y a una presión que varía de 0 a 100 psig en atmósfera inerte. El tiempo de reacción para la copolimerización varía de 2 a 10 horas, preferentemente de 4 a 9 horas.

Después de la copolimerización por injerto en emulsión, la emulsión se procesa posteriormente mediante coagulación con un agente coagulante, lavado para eliminar impurezas, deshidratación para reducir la humedad contenida en la misma y secado para eliminar la humedad residual con el fin de producir una resina en polvo que contiene partículas de caucho de no oclusión. Opcionalmente, la resina en polvo puede extruirse con copolímero de cianuro de vinilo-estireno y otra resina de poliestireno modificado con caucho. Cuando se observan utilizando un microscopio electrónico de transmisión, las partículas de caucho de no oclusión tienen un tamaño de partícula medio que varía de 0,05  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ . Puede utilizarse en la presente invención, si es necesario, una mezcla de diversas partículas de caucho de no oclusión, que se producen utilizando diferentes formulaciones.

Las partículas de caucho de oclusión contenidas en la composición de resina tienen un tamaño de partícula medio que varía en general de 0,35  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,4  $\mu\text{m}$  a 0,7  $\mu\text{m}$ . Cuando el tamaño de partícula medio de las partículas de caucho de oclusión es inferior a 0,35  $\mu\text{m}$ , la resistencia al impacto del artículo electrodepositado fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho es insuficiente. Cuando el tamaño de partícula medio de las partículas de caucho de oclusión es superior a 0,8  $\mu\text{m}$ , la apariencia de la electrodeposición y la adherencia de la electrodeposición del artículo electrodepositado fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho son inferiores.

Las partículas de caucho de oclusión tienen un espesor de injerto medio que varía de 100  $\text{\AA}$  a 280  $\text{\AA}$ . Cuando el espesor de injerto medio es inferior a 100  $\text{\AA}$ , la adherencia de la electrodeposición del artículo electrodepositado fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho es inferior. Cuando el espesor de injerto medio es superior a 280  $\text{\AA}$ , las propiedades de procesamiento de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho son inferiores debido a la viscosidad excesivamente alta del material fundido.

Tal como se ha descrito anteriormente, las partículas de caucho de oclusión pueden producirse mediante polimerización en bloque o en solución. Cuando se realiza la polimerización en bloque o en solución, el polímero de dieno conjugado se disuelve en una cantidad que varía del 4 al 27% en peso en una solución formada por el monómero de estireno en una cantidad que varía del 63 al 96% en peso y el cianuro de vinilo en una cantidad que varía del 0 al 30% en peso. La agitación se realiza en unas condiciones adecuadas para la polimerización. Cuando la conversión en la copolimerización alcanza el 40-90% en peso, se realiza una desvolatilización para eliminar los componentes volátiles, tales como monómero remanente y disolvente, con el fin de producir un material de resina que contenga las partículas de caucho de oclusión cuyo tamaño de partícula medio varía de 35  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$  y cuyo espesor de injerto varía de 100  $\text{\AA}$  a 280  $\text{\AA}$ . Los ejemplos del polímero de dieno conjugado incluyen polibutadieno,

poliisopreno, policloropreno, copolímero de butadieno-estireno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo, copolímero de butadieno-metacrilato de metilo, copolímero de isopreno-acrilato de butilo y combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos mencionados anteriormente, se prefieren el polibutadieno, el copolímero de butadieno-estireno y una combinación de los mismos.

La polimerización en bloque o en solución puede realizarse utilizando reactores que se utilizan en general para la polimerización en bloque o en solución continua. Los ejemplos de dichos reactores incluyen reactores de flujo pistón, reactores de tanque con agitación continua (CSTR) y reactores tubulares que tienen un mezclador estático. Se prefieren el reactor de flujo pistón y los reactores de tanque con agitación continua. Puede haber uno o más reactores. Pueden utilizarse dos o más tipos de los reactores mencionados anteriormente en combinación. En la polimerización en bloque o en solución puede utilizarse un iniciador, tal como peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peroxicetales, peroxi(di)carbonatos o compuestos diazoicos.

Con el fin de producir las partículas de caucho de oclusión, es decir, que tienen un tamaño de partícula medio que varía de 0,35  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$  y un espesor de injerto medio que varía de 100 Å a 280 Å, deben seleccionarse o controlarse apropiadamente el contenido de caucho en el medio de polimerización, el iniciador, la temperatura de polimerización, la velocidad de agitación del reactor, el tiempo de residencia. En general, como iniciador se prefiere el compuesto de peróxido sobre el compuesto diazoico en lo que respecta a la eficacia del injerto. Las partículas de caucho de oclusión pueden tener una textura relativamente fina cuando la temperatura de polimerización es relativamente baja y el tiempo de residencia es relativamente largo. El tamaño de partícula medio de las partículas de caucho de oclusión es relativamente pequeño cuando la velocidad de agitación del reactor es relativamente rápida. El tamaño de partícula medio de las partículas de caucho de oclusión es relativamente pequeño cuando el contenido en caucho es relativamente alto, lo que tiene como consecuencia una viscosidad relativamente alta. Las partículas de caucho de oclusión que tienen las características mencionadas en la presente invención pueden producirse ajustando adecuadamente los parámetros indicados anteriormente.

Una combinación de las partículas de caucho de oclusión y las partículas de caucho de no oclusión (también denominadas "productos insolubles en acetona" en el presente documento) está incluida en un intervalo del 20 al 40% en base al 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho. Cuando la cantidad de los productos insolubles en acetona es inferior al 20% en peso, la resistencia al impacto del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho es insuficiente. Cuando la cantidad de los productos insolubles en acetona es superior al 40% en peso, las propiedades de electrodeposición del artículo fabricado a partir de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho son inferiores.

Los intervalos del espesor de injerto medio y el tamaño de partícula medio de las partículas de caucho de oclusión, el intervalo de la razón de superficie de sección total de las partículas de caucho de oclusión con respecto a las partículas de caucho de no oclusión y el intervalo de la cantidad de los productos insolubles en acetona deseados para la presente invención pueden obtenerse ajustando de forma adecuada los parámetros indicados anteriormente para producir las partículas de caucho de oclusión y la relación de utilización de las partículas de caucho de oclusión con respecto a las partículas de caucho de no oclusión.

Opcionalmente, pueden añadirse aditivos adecuados a la composición de resina de poliestireno modificado con caucho. Los aditivos incluyen antioxidantes, lubricantes, absorbentes UV, estabilizantes UV, antiestáticos, colorantes. Los aditivos pueden añadirse durante la etapa de polimerización o durante la etapa de extrusión. Los aditivos pueden añadirse en una cantidad inferior al 6% en peso en base al 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho. También pueden añadirse, si es necesario, otros aditivos tales como materiales ignífugos, modificadores de impacto (por ejemplo caucho de silicona, copolímero de (met)acrilato-butadieno-estireno). Los aditivos mencionados anteriormente pueden añadirse en una cantidad inferior al 20% en peso en base al 100% en peso de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho.

#### **Ejemplos:**

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar las formas de realización preferidas de la invención.

#### **Ejemplo de preparación 1: Preparación de gránulos de resina que contienen partículas de caucho de oclusión**

Se mezclaron 103,2 partes en peso de estireno, 15 partes en peso de copolímero de estireno-butadieno gomoso (razón en peso de estireno : butadieno = 25% en peso : 75% en peso, peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) = 130.000), 45,4 partes en peso de etilbenceno, 31,4 partes en peso de acilonitrilo, 3,9 partes en peso de acrilato de n-butilo, 0,08 partes en peso de dodecil-mercaptano, 0,063 partes en peso de 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo y 0,063 partes en peso de N,N-etilen-bis-estearamida para formar una mezcla. Se mezclaron 100 partes en peso de estireno, 3,0 partes en peso de 1,4-di-(terc-butilperoxiacetil)ciclohexano y 1,8 partes en peso de peróxido de dibenzoilo para formar una solución de iniciador.

La mezcla y la solución de iniciador se suministraron en continuo a un primer reactor a unas velocidades de flujo

respectivas de 61 kg/h y 1,3 kg/h para realizar la reacción de polimerización en el mismo, y a continuación se realizó la transferencia del contenido del primer reactor a un segundo, tercero y cuarto reactores conectados en serie para realizar reacciones de polimerización adicionales. Los cuatro reactores eran reactores de flujo pistón que tenían cada uno un volumen de 100 l y estaban equipados con un agitador. La temperatura de reacción y la velocidad de agitación para el primer reactor fueron respectivamente 75-90°C y 110 rpm. La temperatura de reacción y la velocidad de agitación para el segundo reactor fueron respectivamente 95-105°C y 80 rpm. La temperatura de reacción y la velocidad de agitación para el tercer reactor fueron respectivamente 110-125°C y 60 rpm. La temperatura de reacción y la velocidad de agitación para el cuarto reactor fueron respectivamente 135-150°C y 5 rpm. Después de las reacciones de polimerización en los reactores, se forma un polímero producto y se midió que el contenido sólido del polímero producto era del 62,5%.

El polímero producto se sometió después a un proceso de desvolatilización con el fin de retirar y reciclar monómeros residuales y disolvente y a continuación se extruyó el polímero producto por medio de una extrusora y se enfrió y se cortó el mismo para obtener gránulos de resina (I). Se observaron partículas de caucho de oclusión en los gránulos de resina (I) utilizando un microscopio electrónico de transmisión.

#### **Ejemplo de preparación 2: Preparación de gránulos de resina que contienen partículas de caucho de oclusión**

La preparación de los gránulos de resina del Ejemplo de preparación 2 fue similar a la del Ejemplo de preparación 1, excepto en que la cantidad de copolímero de estireno-butadieno gomoso se cambió a 21,9 partes en peso, la cantidad de 1,4-di-(terc-butilperoxiacetil)ciclohexano se cambió a 3,2 partes en peso, no se añadió acrilato de n-butilo, la velocidad de agitación para el primer reactor se cambió a 120 rpm y la velocidad de agitación para el segundo reactor se cambió a 100 rpm. Se midió que el contenido sólido de polímero producto era del 61,2%. El polímero producto se sometió después al proceso de desvolatilización y a continuación se extruyó el polímero producto y se enfrió y se cortó el mismo para obtener gránulos de resina (II). Se observaron partículas de caucho de oclusión en los gránulos de resina (II) utilizando un microscopio electrónico de transmisión.

#### **Ejemplo de preparación 3: Preparación de gránulos de resina que contienen partículas de caucho de oclusión**

La preparación de los gránulos de resina del Ejemplo de preparación 3 fue similar a la del Ejemplo de preparación 1, excepto en que la cantidad de copolímero de estireno-butadieno gomoso se cambió a 24,3 partes en peso, la cantidad de 1,4-di-(terc-butilperoxiacetil)ciclohexano se cambió a 3,2 partes en peso, no se añadió acrilato de n-butilo, la velocidad de agitación para el primer reactor se cambió a 120 rpm y la velocidad de agitación para el segundo reactor se cambió a 120 rpm. Se midió que el contenido sólido de polímero producto era del 60,3%. El polímero producto se sometió después al proceso de desvolatilización y a continuación se extruyó el polímero producto y se enfrió y se cortó el mismo para obtener gránulos de resina (III). Se observaron partículas de caucho de oclusión en los gránulos de resina (III) utilizando un microscopio electrónico de transmisión.

#### **Ejemplo de preparación 4: Preparación de gránulos de resina que contienen partículas de caucho de oclusión**

La preparación de los gránulos de resina del Ejemplo de preparación 4 fue similar a la del Ejemplo de preparación 1, excepto en que la cantidad de copolímero de estireno-butadieno gomoso se cambió a 17,9 partes en peso, se utilizaron 1,2 partes en peso de azobisisobutironitrilo (AIBN) en lugar de 1,8 partes en peso de peróxido de dibenzoilo, la velocidad de agitación para el primer reactor se cambió a 120 rpm y la temperatura de reacción para el primer reactor se cambió a 75-85°C. Se midió que el contenido sólido del polímero producto era del 62,4%. El polímero producto se sometió después al proceso de desvolatilización y a continuación se extruyó el polímero producto y se enfrió y se cortó el mismo para obtener gránulos de resina (IV). Se observaron partículas de caucho de oclusión en los gránulos de resina (IV) utilizando un microscopio electrónico de transmisión.

#### **Ejemplo de preparación 5: Preparación de gránulos de resina que contienen partículas de caucho de oclusión**

La preparación de los gránulos de resina del Ejemplo de preparación 5 fue similar a la del Ejemplo de preparación 1, excepto en que la cantidad de copolímero de estireno-butadieno gomoso se cambió a 16,7 partes en peso, se utilizaron 5 partes en peso de metacrilato de metilo en lugar de 3,9 partes en peso de acrilato de n-butilo, la cantidad de 1,4-di-(terc-butilperoxiacetil)ciclohexano se cambió a 3,2 partes en peso y la velocidad de agitación para el primer reactor se cambió a 120 rpm. Se midió que el contenido sólido de polímero producto era del 62,8%. El polímero producto se sometió después al proceso de desvolatilización y a continuación se extruyó el polímero producto y se enfrió y se cortó el mismo para obtener gránulos de resina (V). Se observaron partículas de caucho de oclusión en los gránulos de resina (V) utilizando un microscopio electrónico de transmisión.

#### **Ejemplo de preparación 6: Preparación de gránulos de resina que contienen partículas de caucho de oclusión**

La preparación de los gránulos de resina del Ejemplo de preparación 6 fue similar a la del Ejemplo de preparación 1, excepto en que la cantidad de copolímero de estireno-butadieno gomoso se cambió a 16,7 partes en peso, se utilizaron 3,9 partes en peso de acrilato de n-butilo y 0,4 partes en peso de N-fenil-maleimida en lugar de 3,9 partes en peso de acrilato de n-butilo, la cantidad de 1,4-di-(terc-butilperoxiacetil)ciclohexano se cambió a 3,2 partes en peso y la velocidad de agitación para el primer reactor se cambió a 120 rpm. Se midió que el contenido sólido de polímero producto era del 62,4%. El polímero producto se sometió después al proceso de desvolatilización y a continuación se extruyó el polímero producto y se enfrió y se cortó el mismo para obtener gránulos de resina (VI). Se observaron partículas de caucho de oclusión en los gránulos de resina (VI) utilizando un microscopio electrónico de transmisión.

#### **Ejemplo de preparación 7: Preparación de gránulos de resina que contienen partículas de caucho de no oclusión**

Se mezclaron 95,0 partes en peso de 1,3-butadieno, 5,0 partes en peso de acrilonitrilo, 15,0 partes en peso de solución de persulfato de potasio, 3,0 partes en peso de piro-sulfato de sodio, 1,5 partes en peso de oleato de potasio, 140,0 partes en peso de agua destilada y 0,2 partes en peso de terc-dodecanotiol y se dejó que se realizara una reacción de polimerización a 65°C durante 12 horas con el fin de obtener una emulsión de polímero de dieno conjugado que tenía un contenido sólido del 40% y un tamaño de partícula medio en peso de 0,10 µm. La tasa de conversión de la reacción de polimerización fue del 94%.

Se mezclaron 85,0 partes en peso de acrilato de etilo, 15,0 partes en peso de ácido acrílico, 0,3 partes en peso de terc-dodecil-mercaptano, 2,0 partes en peso de oleato de potasio, 1,0 partes en peso de dioctilsulfosuccinato de sodio, 0,4 partes en peso de hidroperóxido de cumeno, 0,3 partes en peso de sulfoxilato de sodio-formaldehído y 200 partes en peso de agua destilada y se dejó que se realizara una reacción de polimerización a 75°C durante 5 horas con el fin de obtener un coagulante polimérico que contenía un grupo de ácido carboxílico y que tenía un valor del pH de 6,0. La tasa de conversión de la reacción de polimerización fue del 95%.

Se coagularon 100 partes en peso de la emulsión de polímero de dieno conjugado (peso seco) utilizando 3 partes en peso del coagulante polimérico (peso seco). La emulsión de polímero diénico conjugado obtenido a este respecto tenía un valor del pH de 8,5 y un tamaño de partícula medio en peso de 0,30 µm.

Subsiguientemente, se mezclaron 100 partes en peso de la emulsión de polímero de dieno conjugado coagulado, 25 partes en peso de estireno, 8,3 partes en peso de acrilonitrilo, 1,2 partes en peso de oleato de potasio, 0,2 partes en peso de terc-dodecil-mercaptano, 0,5 partes en peso de hidroperóxido de cumeno, 3,0 partes en peso de solución de sulfato ferroso (al 0,2%), 3,0 partes en peso de solución de sulfoxilato de sodio-formaldehído (al 10%), 20 partes en peso de solución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (al 0,25%) y 200 partes en peso de agua destilada. El estireno y el acrilonitrilo se añadieron en continuo durante un periodo de tiempo de 5 horas con el fin de realizar una reacción de polimerización por injerto en los mismos y obtener una emulsión de polímero de dieno conjugado injertado. Los gránulos de resina (VII) se obtuvieron por lo tanto utilizando cloruro de calcio para condensar y deshidratar la emulsión de polímero de dieno conjugado injertado y después secando la misma para obtener un contenido de humedad inferior al 2% en peso. Se observaron partículas de caucho de no oclusión en los gránulos de resina (VII) utilizando un microscopio electrónico de transmisión.

#### **Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos comparativos 1 y 6**

Los gránulos de resina (I) a (VII) preparados a partir de los Ejemplos de preparación y un copolímero de acrilonitrilo-estireno disponible comercialmente de Chi Mei Corporation con la denominación comercial PN-127H (en adelante denominado gránulos de resina (VIII)) se mezclaron en seco en las cantidades mostradas en la Tabla 1 y a continuación se extrudieron y se peletizaron para obtener la composición de resina de poliestireno modificado con caucho.

#### **Análisis de las propiedades físicas**

Cada una de las composiciones de resina de poliestireno modificado con caucho de los Ejemplos 1-6 y de los Ejemplos comparativos 1-6 se sometió a los análisis siguientes de propiedades físicas, y los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 1.

#### **Análisis del contenido:**

Los contenidos de unidad monomérica de cianuro de vinilo, unidad monomérica de dieno conjugado, unidad monomérica de estireno y unidad monomérica de vinilo copolimerizable contenidos en las composiciones de resina de poliestireno modificado con caucho se analizaron utilizando un espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (Modelo N° Nexus 479) fabricado por Nicolet.

#### **Análisis de productos insolubles en acetona:**



5 Se añadieron 0,5 gramos de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho a 17,5 ml de acetona y se dejaron en oscilación durante 6 horas, a continuación se añadieron 17,5 ml de tolueno y se continuó con la oscilación durante la noche. La solución de composición de resina de poliestireno se sometió a centrifugación con el fin de separar productos insolubles en acetona de la misma y a continuación se secaron y se pesaron los productos insolubles en acetona y se calculó el porcentaje en peso de los productos insolubles en acetona.

**Medición del espesor de injerto medio:**

10 La composición de resina de poliestireno modificado con caucho se disolvió en acetona y a continuación se sometió la misma a centrifugación con el fin de eliminar los productos solubles en acetona de la composición de resina de poliestireno. El resto de la composición de resina de poliestireno, es decir, los productos insolubles en acetona, se dispersó y se mezcló uniformemente en adhesivo epoxi, y a continuación se añadió un agente de curado a la mezcla de los productos insolubles en acetona y el adhesivo epoxi y se mezcló. Se obtuvieron muestras de ensayo después del curado.

15 Las muestras de ensayo se tiñeron mediante OsO<sub>4</sub>. La porción de unidad monomérica de dieno conjugado de las partículas de caucho de oclusión y el adhesivo epoxi se tiñeron y se tornaron de color negro. La porción de injerto exterior de las partículas de caucho de oclusión no se tiñó y era de color blanco. Después del teñido, las muestras de ensayo se cortaron en láminas de ensayo con un espesor de 90 nm y a continuación se observó y se capturó digitalmente la imagen de las láminas de ensayo utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) con un aumento de 60.000 veces. Las imágenes de TEM de las láminas de ensayo, que contenía cada una más de 25 partículas de caucho de oclusión se analizaron mediante un programa informático (versión 3,0) de Soft Imaging System. El espesor de injerto medio de las partículas de caucho de oclusión se calculó según la fórmula siguiente:

$$\sum_{i=1}^n D_i^3 t_i / \sum_{i=1}^n D_i^3 \quad (I)$$

$$t = A/L \quad (II)$$

30 en la que

A es el área de la porción de injerto exterior de una partícula de caucho de oclusión,

35 L es la circunferencia de la partícula de caucho de oclusión excluida la porción de injerto exterior,

D<sub>i</sub> es el diámetro de una partícula i-ésima, que es un diámetro medio de los diámetros máximos de la partícula i-ésima medido en las direcciones angulares de 1°, 2°, 3°... 180°, y

40 n es el número de las partículas de caucho de oclusión contenidas en la lámina de ensayo y no es inferior a 25.

Medición de una razón de superficie de sección total de partículas de caucho de oclusión con respecto a partículas de caucho de no oclusión:

45 Se observaron las láminas de ensayo mencionadas anteriormente y se capturaron digitalmente imágenes de las mismas utilizando un TEM con un aumento de 10.000 veces. Las imágenes TEM de las láminas de ensayo se analizaron utilizando el programa informático anterior, con el que se midieron las áreas de sección totales respectivas para las partículas de caucho de oclusión y las partículas de caucho de no oclusión de la composición de resina de poliestireno modificado con caucho, y se calculó la razón de superficie de sección total de las partículas de caucho de oclusión con respecto a las partículas de caucho de no oclusión.

Medición de un tamaño de partícula medio de partículas de caucho de oclusión:

55 Se observaron las láminas de ensayo mencionadas anteriormente y se capturaron digitalmente imágenes de las mismas utilizando un TEM con un aumento de 10.000 veces.

Los tamaños de partícula de aproximadamente 200-1000 de las partículas de caucho de oclusión en las imágenes TEM se midieron respectivamente utilizando el programa informático anterior y el tamaño de partícula medio se calculó utilizando la fórmula (II):

$$\text{Tamaño de partícula promedio} = \sum_{j=1}^m n_j D_j^4 / \sum_{j=1}^m n_j D_j^3 \quad (III)$$

en la que:

$n_j$  es el número de las partículas de caucho de oclusión que tienen un tamaño de partícula de  $D_j$ , y  $D_j$  tiene la misma definición que se ha definido anteriormente para  $D_i$ .

5

Evaluación de la resistencia al impacto (Izod):

Se prepararon muestras de ensayo mediante moldeo por inyección y se midieron utilizando la norma ASTM D-256.

10 Evaluación de adhesión de la electrodeposición:

Se produjeron muestras de ensayo mediante moldeo por inyección que tenían un tamaño de 150 mm x 70 mm x 3 mm. Antes del proceso de la electrodeposición, las muestras de ensayo se sometieron a los procesos sucesivos siguientes: (a) impregnación en una solución acuosa que contiene hidróxido de sodio, fosfato de sodio, carbonato de sodio y dodecilsulfonato de sodio a 67°C durante 20 minutos para realizar un tratamiento de desengrasado y después lavado con agua durante 4 minutos; (b) decapado utilizando un compuesto decapante compuesto por  $Cr_2O_3$  (180 g/l) y  $H_2SO_4$  (350 ml/l, gravedad específica = 1,84) a 67°C durante 30 minutos y después lavado con agua durante 4 minutos; (c) inmersión en ácido clorhídrico al 3,0% a 35°C durante 1,5 minutos; y (d) inmersión en una primera solución compuesta por  $SnCl_2$  (35 g/l) y HCl (100-200 ml/l) a 35°C durante 2 minutos, lavado con agua durante 4 minutos y a continuación inmersión en una segunda solución compuesta por  $PdCl_2$  (0,25-0,5 g/l), HCl (0,25-1 ml/l) y  $H_3BO_3$  (20 g/l) a 35°C durante 3,5 minutos y lavado con agua durante 4 minutos.

Subsiguientemente, las muestras de ensayo se electrodepositaron sucesivamente con una capa de electrodeposición de cobre de 50  $\mu m$  a una densidad de corriente de 3 A/dm<sup>2</sup>, una capa de electrodeposición de níquel de 7  $\mu m$  a una densidad de corriente de 3-5 A/dm<sup>2</sup> y una capa de electrodeposición de cromo de 2  $\mu m$  a una densidad de corriente de 15 A/dm<sup>2</sup>. Después de los procesos de electrodeposición, las muestras de ensayo se sumergieron en una solución compuesta por  $NaHSO_3$  (20 g/l) durante 4 minutos y a continuación se lavaron con agua durante 8 minutos.

30 En la superficie de cada una de las muestras de ensayo se cortó un área cuadrada de 2 cm x 2 cm en 100 cuadrados, cada uno con un tamaño de 0,2 mm x 0,2 mm y a continuación se adhirió una cinta con una adhesión de por lo menos 45 g/mm, por ejemplo, 3M #595, a la superficie de las muestras cortadas, y se presionó la cinta para afirmar que la cinta se adhería a la superficie de las muestras cortadas firmemente.

35 Subsiguientemente, la cinta se arrancó a lo largo de la dirección normal a la superficie de la muestra cortada rápidamente y a continuación se observaron las muestras cortadas utilizando una lupa para contar el número de cuadrados que mostraban que se habían despegado las capas de electrodeposición.

40 Evaluación de adhesión de la electrodeposición:

- "O" representa un número no superior a 10,
- "Δ" representa un número superior a 10 y no superior a 20,
- "X" representa un número superior a 20 y no superior a 30, y
- "XX" representa un número superior a 30.

45

Ensayo de poros:

50 Las composiciones de poliestireno modificadas con caucho se extrudieron en películas finas con un espesor de 0,005 ± 0,0025 pulgadas utilizando una extrusora de tornillo único de moldeo por soplado hacia arriba. Cada una de las películas de composición de resina se observó en un área de 10 cm x 10 cm para detectar la existencia y el diámetro (R) de partículas extrañas. La evaluación del ensayo de poros se basaba en el patrón siguiente.

R (mm)	Evaluación (puntuación)
$R \leq 0,05$	0
$0,05 < R \leq 0,15$	1
$0,15 < R \leq 0,25$	2
$0,25 < R \leq 0,3$	4
$0,30 < R \leq 0,4$	9
$0,00 < R$	21

55 Evaluación de poros:

- "O" representa una puntuación inferior a 3,
- "Δ" representa una puntuación inferior a 9,
- "X" representa una puntuación inferior a 18, y

"XX" representa una puntuación inferior a 30.

Los resultados de propiedades físicas de cada una de las composiciones de resina de poliestireno modificado con caucho de los Ejemplos 1-6 y los Ejemplos comparativos 1-6 se muestran en la Tabla 1.

5

Tabla 1:

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6
Gránulos de resina (I)	92	87	-	-	-	-	-	-	72	25	100	-
Gránulos de resina (II)	-	-	97	87	-	-	-	-	-	-	-	-
Gránulos de resina (III)	-	-	-	-	-	-	-	87	-	-	-	100
Gránulos de resina (IV)	-	-	-	-	-	-	92	-	-	-	-	-
Gránulos de resina (V)	-	-	-	-	92	-	-	-	-	-	-	-
Gránulos de resina (VI)	-	-	-	-	-	92	-	-	-	-	-	-
Gránulos de resina (VII)	8	13	3	13	8	8	8	13	20	18	-	-
Gránulos de resina (VIII)	-	-	-	-	-	-	-	-	8	57	-	-
Unidad monomérica de cianuro de vinilo (% en peso)	19,3	18,8	19,0	18,0	19,1	19,2	18,9	17,5	19,0	24,5	20,1	18,6
Unidad monomérica de dieno conjugado (% en peso)	13,9	17,0	14,8	20,6	14,6	14,8	15,3	21,9	20,3	15,0	8,9	14,5
Unidad monomérica de estireno (% en peso)	65,0	62,5	66,2	61,3	63,9	64,0	63,7	60,6	58,9	31,3	69,0	66,9
Unidad monomérica de vinilo copolimerizable (% en peso)	1,8	1,7	-	-	2,4	2,0	2,0	-	1,4	0,5	2,0	-
Partículas de caucho de oclusión	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Partículas de caucho de no oclusión	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No

Esesor de injerto medio de partículas de caucho de oclusión (Å)	132	132	182	182	139	180	82	201	132	132	201
Tamaño de partícula medio de partículas de caucho de oclusión (µm)	0,51	0,51	0,70	0,70	0,47	0,70	0,55	0,97	0,51	0,51	0,97
Razón de superficie de sección total	2,5	1,4	2,1	2,1	2,8	9,8	2,9	2,1	0,30	0,77	>14
Productos insolubles en acetona (% en peso)	22,2	25,4	31,8	26,3	24,2	25,9	24,9	32,2	18,7	28,4	25,1
Resistencia al impacto (kg-cm/cm)	22	30	32	23	26	25	23	32	18	30	25
Poros	0	0	0	0	0	0	0	0	X	X	0
Adhesión de la electrodeposición	0	0	0	0	0	0	X	X	X	X	X

Tal como se muestra en la Tabla 1, en el Ejemplo comparativo 1, el espesor de injerto medio de las partículas de caucho de oclusión es inferior a 100 Å y la adhesión de la electrodeposición es inferior. En el Ejemplo comparativo 2, el tamaño de partícula medio de las partículas de caucho de oclusión es inferior a 0,8 µm y la adhesión de la

- electrodeposición es inferior. En los Ejemplos comparativos 3 y 4, la razón de superficie de sección total de las partículas de caucho de oclusión con respecto a las partículas de caucho de no oclusión es inferior a 1,1 y la adhesión de la electrodeposición es inferior y la evaluación de poros es insatisfactoria. En el Ejemplo comparativo 5 el contenido de unidad monomérica de dieno conjugado es inferior al 10% en peso y las partículas de caucho de no oclusión no están incluidas y, por lo tanto, la resistencia al impacto es insuficiente. En el Ejemplo comparativo 6, el tamaño de partícula medio de las partículas de caucho de oclusión es inferior a 0,8  $\mu\text{m}$  y la adhesión de la electrodeposición es inferior.
- 5
- 10 A partir de lo mencionado anteriormente, puede obtenerse un artículo que se puede electrodepositar que presenta unas propiedades de electrodeposición superiores a la vez que conserva propiedades físicas satisfactorias utilizando la composición de resina de poliestireno modificado con caucho que tiene las características específicas de la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Artículo que se puede someter a electrodeposición que presenta una capa seccionada que define una unidad de superficie, pudiendo obtenerse dicho artículo que se puede someter a electrodeposición a partir de una composición de resina de poliestireno modificado con caucho, caracterizado por que presenta:
- 5 una matriz de resina;
- 10 unas partículas de caucho de oclusión dispersadas en dicha matriz de resina, incluyendo dichas partículas de caucho de oclusión una partícula de base de caucho en la que está ocluido un copolímero de cianuro de vinilo-estireno que presenta un tamaño no inferior a 0,05  $\mu\text{m}$  y presentando dichas partículas de caucho de oclusión un espesor de injerto medio comprendido entre 100 Å y 280 Å y un tamaño de partícula medio comprendido entre 0,35  $\mu\text{m}$  y 0,8  $\mu\text{m}$ ; y
- 15 unas partículas de caucho de no oclusión dispersadas en dicha matriz de resina, incluyendo dichas partículas de caucho de no oclusión una partícula de base de caucho que se encuentra libre de copolímero de cianuro de vinilo-estireno o en la que está ocluido un copolímero de cianuro de vinilo-estireno que presenta un tamaño inferior a 0,05  $\mu\text{m}$ ;
- 20 en el que una razón de superficie de sección total de dichas partículas de caucho de oclusión con respecto a dichas partículas de caucho de no oclusión en la unidad de superficie está comprendida entre 1,1 y 14.
2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho tamaño de partícula medio de dichas partículas de caucho de oclusión está comprendido entre 0,4  $\mu\text{m}$  y 0,7  $\mu\text{m}$ .
- 25 3. Artículo según la reivindicación 1 o 2, en el que dichas partículas de caucho de no oclusión presentan un tamaño de partícula medio comprendido entre 0,15  $\mu\text{m}$  y 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 30 4. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que está incluida una combinación de dichas partículas de caucho de oclusión y dichas partículas de caucho de no oclusión en un intervalo desde 20 a 40% en peso sobre la base de 100% en peso de dicha composición de resina de poliestireno modificado con caucho.
- 35 5. Artículo según la reivindicación 4, caracterizado por que una combinación de dicha matriz de resina, dichas partículas de caucho de oclusión y dichas partículas de caucho de no oclusión incluye 10 a 35% en peso de unidad monomérica de cianuro de vinilo, 10 a 30% en peso de unidad monomérica de dieno conjugado, 45 a 75% en peso de unidad monomérica de estireno y 0 a 20% en peso de unidad monomérica de vinilo copolimerizable sobre la base de 100% en peso de dicha composición de resina de poliestireno modificado con caucho.
- 40 6. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha razón de superficie de sección total de dichas partículas de caucho de oclusión con respecto a dichas partículas de caucho de no oclusión en la unidad de superficie está comprendida entre 2,5 y 9.
- 45 7. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que dichas partículas de caucho de oclusión se obtienen mediante polimerización en bloque o polimerización en solución.
- 50 8. Artículo según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha unidad monomérica de vinilo copolimerizable se selecciona de entre el grupo que consiste en una unidad monomérica de acrilato, una unidad monomérica de metacrilato y una unidad monomérica de maleimida.
- 55 9. Artículo según la reivindicación 8, caracterizado por que dicha unidad monomérica de acrilato es una unidad monomérica de acrilato de butilo, dicha unidad monomérica de metacrilato es una unidad monomérica de metacrilato de metilo y dicha unidad monomérica de maleimida es una unidad monomérica de N-fenil maleimida.
10. Utilización de una composición de resina de poliestireno modificado con caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para fabricar un artículo que se puede someter a electrodeposición que presenta una capa seccionada que define una unidad de superficie según la reivindicación 1 o 6.