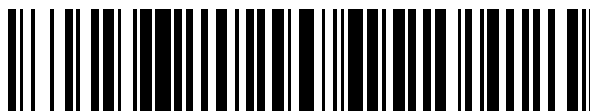


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 880**

51 Int. Cl.:

C08F 279/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

F25D 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2011 PCT/US2011/025377**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11112341**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2011 E 11753777 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2545118**

54 Título: **Composiciones poliméricas de monovinil aromáticas con una combinación novedosa de rigidez y resistencia a la fisura por estrés**

30 Prioridad:

08.03.2010 US 719078

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

07.07.2017

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION AMERICA LLC (100.0%)
25826 SW Frontage Road
Channahon IL 60410, US**

72 Inventor/es:

**COCHRAN, THOMAS y
CHAVEZ, ANDRES**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 622 880 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

Composiciones poliméricas de monovinil aromáticas con una combinación novedosa de rigidez y resistencia a la fisura por estrés

5

Antecedentes de la invención1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a polímeros estirénicos modificados por impacto y, en particular, a resinas de poliestireno modificadas por alto impacto, en forma sólida, que exhiben una combinación mejorada de propiedades de resistencia a la fisura por estrés ambiental y de rigidez.

2. Descripción de la técnica relacionada

15

Poliestireno de alto impacto ("PSAI") se usa a menudo como un material para revestimientos frigoríficos en cuanto a que proporciona propiedades de dureza y rigidez adecuadas. La rigidez de muchos materiales de PSAI es un factor limitante que rige el espesor de un revestimiento frigorífico. A medida que aumenta la rigidez de un material, puede hacerse más delgado el revestimiento, al tiempo que se mantienen las propiedades de rendimiento deseadas. Los revestimientos más delgados ahorran coste de material al fabricante. Sin embargo, las propiedades de resistencia a la fisura por estrés ambiental ("ESCR") a menudo se convierten en un problema en calibres más delgados y el espesor solo puede reducirse mientras la ESCR y la dureza permanezcan adecuadas. Desafortunadamente, en muchos casos, algunos de los atributos del producto que se requieren para una alta ESCR afectan a la rigidez de una manera negativa.

25

La patente U.S. N.º 4.144.204 divulga que se puede obtener PSAI de alta ESCR manteniendo (a) un intervalo de contenido en gel (volumen de la fase de caucho) de un 28 a un 60 %; (b) un tamaño de partícula de caucho medio ponderado de 4 a 10 micras; (c) un índice de hinchamiento por encima de 9,5 y preferentemente no mayor a 13; y (d) una tensión de tracción en el punto de fallo mayor a un 5 % por encima de la resistencia a la tracción en el límite de fluencia. Sin embargo, no se divulgan las propiedades físicas del material de alta ESCR resultante.

30

Respecto al índice de hinchamiento, se sabe que, hasta cierto punto, la ESCR se mejora a medida que se reduce el índice de hinchamiento. En muchos casos, el índice de hinchamiento se puede reducir para un material de PSAI calentándolo en un horno para reticular el caucho. Esto parece ser el racional subyacente para el límite del índice de hinchamiento superior en la Patente U.S. N.º 4.144.204.

35

Bucknall y col. (Journal of Material Science, 22 (1987) 1341-1346) divulgan que la rigidez (módulo) de PSAI depende fuertemente del contenido en gel (volumen de la fase de caucho).

40

La patente U.S. N.º s 6.027.800 y 6.380.305 divulga composiciones que incluyen PSAI que tienen un brillo a 60 grados de más de un 85 % y una resistencia al impacto de más de 0,7 ft-lb/inch, polietileno de alta densidad con una densidad mayor o igual a aproximadamente 0,94 g/cm³ y un exponente de tensión menor o igual a aproximadamente 1,70; y un polímero compatibilizante. La composición muestra una combinación de alto brillo y alta ESCR, medidos en minutos hasta la rotura a 1000 psi, de más de 60.

45

La patente U.S. N.º 5.221.136 divulga un armario frigorífico con un revestimiento de plástico en la pared interior del frigorífico, que es resistente a la degradación química por fluorocarbonos.

50

La patente U.S. N.º 6.881.767 divulga una composición de poliestireno modificada con caucho, útil como revestimiento frigorífico, que incluye partículas de polibutadieno dispersadas en poliestireno. La composición se prepara polimerizando las partículas de polibutadieno en presencia de estireno. Las partículas de polibutadieno tienen un diámetro medio de partícula en volumen de 6 a 13 micras y la composición tiene un contenido en gel de un 25 a un 35 % en peso y un grado de hinchamiento de 13 a 22.

55

La patente N.º 6.613.387 divulga una composición que consiste en PSAI resistente con ESCR formado por polimerización de estireno en presencia de polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de los mismos. El modificador de impacto de PSAI tiene una viscosidad de Mooney mayor a 35 y el PSAI tiene un contenido en gel de hasta aproximadamente un 28 %.

60

Sin embargo, ninguno de los materiales de PSAI citados anteriormente proporciona un material que sea suficientemente rígido y resistente al tiempo que se mantienen las propiedades necesarias de ESCR a grosores deseados.

65

Por lo tanto, es necesario en la técnica proporcionar un material de PSAI más rígido, sin pérdida de la ESCR y la dureza, que proporcionaría a los clientes la capacidad de fabricar revestimientos frigoríficos ahorrando de este modo el coste del material.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de poliestireno modificada con caucho como se ha descrito en la reivindicación 1. La composición de poliestireno modificada con caucho de la invención incluye el producto de reacción formado por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene al menos un 75 por ciento en peso de uno o más monómeros monovinilaromáticos en presencia de partículas de caucho para formar una dispersión de partículas de caucho en un polímero vinil aromático. Las partículas de caucho dispersas tienen un diámetro medio de partícula de desde 6 a 10 micras. La composición tiene un contenido en gel de desde un 28 % a un 36 % en peso. La composición tiene un índice de hinchamiento de menos de 13 y contiene plastificante en una cantidad de no más de un 1 % y dicho plastificante consiste en aceite mineral.

La presente invención también proporciona revestimientos frigoríficos que contienen la composición de poliestireno modificada con caucho anteriormente descrita.

La invención presente proporciona además un procedimiento de reducción de calibre de un revestimiento frigorífico al tiempo que se mantienen las características de rendimiento tal como se ha descrito en las reivindicaciones. El procedimiento incluye modificar una resina de PSAI reemplazando al menos un 50 por ciento en peso de caucho con un segundo caucho que contiene uno o más polímeros que contienen al menos un 50 por ciento en peso de residuos de monómeros de dieno.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 es un diagrama del aparato ESCR de hebra de índice de fusión usado para medir la resistencia a la fisura por estrés ambiental.

Descripción detallada de la invención

Aparte de los ejemplos operativos o cuando se indique otra cosa, todos los números o expresiones referentes a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas, que la presente invención desea obtener. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos presentados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquiera de los valores numéricos, contienen inherentemente determinados errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

Asimismo, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento tiene por objeto incluir todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los sub-intervalos entre e incluyendo el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10; es decir, que tenga un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10. Ya que los intervalos numéricos divulgados son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

A menos que se especifique otra cosa, todos los valores de peso molecular se determinan usando cromatografía de permeación en gel (CPG) usando estándares de poliestireno apropiados. A menos que se indique lo contrario, los valores de peso molecular indicados en el presente documento son pesos moleculares medios ponderados (Pm).

Tal como se usa en el presente documento, el término "poliestireno de alto impacto" o "PSAI" se refiere a poliestireno modificado con caucho, del cual, un ejemplo no limitativo incluye PSAI preparado añadiendo polibutadieno u otros materiales elastoméricos, al monómero de estireno durante la polimerización para que pueda llegar a unirse químicamente al poliestireno, formando un copolímero de injerto que ayude a incorporar polímeros modificadores de impacto en la composición de resina final.

Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero modificador de impacto" se refiere a materiales elastoméricos que pueden usarse para fabricar poliestireno modificado por impacto y/o de alto impacto e incluyen, sin limitación, materiales poliméricos que contienen residuos monoméricos de estireno, butadieno, isopreno, acrilonitrilo, etileno, alfa-olefinas de C₃ a C₁₂ y combinaciones de las mismas.

Tal como se usa en el presente documento, el término "residuos de monómero" se refiere a la unidad de repetición monomérica en un polímero derivado de la polimerización de adición de una molécula que contiene un grupo

insaturado polimerizable.

Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende abarcar, sin limitación, homopolímeros, copolímeros y copolímeros de injerto.

5 Tal como se usa en el presente documento, el término "caucho" se refiere a materiales naturales y sintéticos que se deforman cuando se aplica tensión y vuelven a su configuración original cuando se retira la tensión.

10 Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero estirénico" se refiere a un polímero que contiene residuos de monómeros monovinilaromáticos, que pueden incluir uno o más monómeros seleccionados entre estireno, p-metilestireno, butilestireno terciario, dimetilestireno, derivados bromados o clorados nucleares de los mismos y combinaciones de los mismos.

15 La presente invención proporciona una composición polimérica modificada con caucho que incluye el producto de reacción formado por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene al menos un 75 % en peso de uno o más monómeros monovinilaromáticos en presencia de partículas de caucho para formar una dispersión de partículas de caucho en un polímero vinilaromático como se ha descrito en la reivindicación 1.

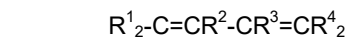
20 En realizaciones de la presente invención, el polímero aromático de vinilo contiene residuos monoméricos de monómeros monovinilaromáticos seleccionados entre, p-metilestireno, butilestireno terciario, dimetilestireno, derivados bromados o clorados nucleares de los mismos y combinaciones de los mismos. Como se ha descrito en el presente documento, el polímero estirénico particular usado dependerá de la naturaleza de los otros componentes de la presente composición polimérica modificada con caucho para proporcionar las propiedades de rigidez, ESCR y dureza deseadas. La longitud de cadena del polímero estirénico varía típicamente desde un peso molecular medio ponderado de 150.000 a 260.000.

25 Con el fin de obtener las propiedades deseadas, se gestionan el contenido en gel (volumen de la fase de caucho), el tamaño de partícula de caucho y el índice de hinchamiento para lograr un equilibrio óptimo de rigidez, ESCR y dureza, especialmente cuando se usa como un revestimiento frigorífico

30 Sin limitarse a una teoría particular, se cree que el módulo global de una mezcla de dos fases, como el PSAI, es una combinación de los módulos de las dos fases individuales. La adición de plastificantes, tales como aceite mineral y poliisobutileno, es común para el PSAI con el fin de mejorar la procesabilidad de la resina a expensas de la rigidez. Los componentes del plastificante se reparten entre las fases de poliestireno y caucho. Esto tiene dos efectos perjudiciales sobre la rigidez: (a) el volumen de la fase de caucho aumenta y dado que tiene el módulo inferior, se reduce el módulo de la estructura global y (b) se reduce el módulo de las fases, particularmente la fase de caucho. Como tal, se puede colocar un límite superior sobre el contenido de plastificante para conseguir una rigidez óptima.

35 Por lo tanto, en la presente invención, es deseable establecer un límite superior sobre el contenido en gel que permita las propiedades de rigidez necesarias y establecer un límite inferior del intervalo de contenido en gel para proporcionar las propiedades de ESCR deseadas.

40 En realizaciones de la invención, las partículas de caucho incluyen uno o más polímeros que contienen al menos un 50 por ciento en peso de residuos de monómeros diénicos. Tal como se usa en el presente documento, el término "monómero de dieno" se refiere a un monómero polimerizable que tiene dos enlaces dobles polimerizables separados por un enlace sencillo. En realizaciones de la invención, el monómero de dieno incluye uno o más monómeros de acuerdo con la fórmula:



donde cada aparición de R^1 puede ser independientemente H o un alcano lineal o ramificado C_1 a C_6 ; R^2 puede ser H o un alcano lineal o ramificado C_1 a C_3 ; R^3 puede ser H o un alcano lineal o ramificado C_1 a C_3 ; y cada aparición de R^4 puede ser independientemente H o un alcano lineal o ramificado C_1 a C_6 .

55 En realizaciones particulares de la invención, las partículas de caucho incluyen polibutadieno en parte o pueden ser un 100 % de polibutadieno.

60 En otras realizaciones particulares de la invención, las partículas de caucho pueden incluir versiones catalizadas basadas en litio de polibutadieno, siendo ejemplos no limitativos Dieno™ 35, Dieno 55 o Dieno 70 disponibles en Firestone Polymers, LLC; y Buna CB 380, Buna CB 550 o Buna CB 710 disponibles en Lanxess LLC.

65 En otras realizaciones particulares, las partículas de caucho pueden incluir co- u homopolímero de una o más diolefinas conjugadas C_{4-6} . En algunas realizaciones particulares, las partículas de caucho pueden incluir polibutadieno. El polibutadieno puede ser un cis-polibutadieno medio o alto. Típicamente, el cis-polibutadieno alto contiene no menos de un 90 %, en algunos casos más de aproximadamente un 93 % en peso del polímero en la configuración cis. En muchos casos, el cis-polibutadieno medio tiene un contenido en cis de aproximadamente un 30

a un 50, en algunos casos de aproximadamente un 35 a un 45 % en peso. Los polímeros cauchutosos de polibutadieno adecuados que se pueden usar en la invención incluyen, pero no están limitados a los disponibles en el mercado a partir de varias fuentes; ejemplos no limitativos incluyendo Taktene® 550T disponible en Lanxess Corporation (Pittsburgh, PA.); y SE PB-5800 disponible en Dow Chemical Company (Midland, MI).

5 En realizaciones particulares de la invención, el caucho en la composición de polímero modificada con caucho puede incluir hasta aproximadamente un 50 %, en algunos casos menos de un 50 %, en otros casos hasta un 40 %, en algunos casos hasta un 35 % y en otros casos hasta aproximadamente un 25 % en peso del caucho en la composición de polímero modificada con caucho de uno o más de otros materiales de caucho.

10 Cuando se usan otros materiales de caucho, pueden incluir uno o más copolímeros de bloque, que pueden ser copolímeros de bloque de caucho. En algunos casos, los copolímeros de bloque incluyen uno o más copolímeros dibloque y tribloque de estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno, estireno-isopreno-estireno y estireno-isopreno-estireno parcialmente hidrogenado. Ejemplos de copolímeros de bloque adecuados incluyen, pero no están limitados a, los copolímeros de bloque STEREON® disponibles en Firestone; los copolímeros de bloque ASAPRENE™ y los elastómeros Tufprene® disponibles en Asahi Kasei Chemicals Corporation, Tokio, Japón; los copolímeros de bloque KRATON® disponibles en Kraton Polymers, Houston, Texas; y los copolímeros de bloque VECTOR® disponibles en Dexco Polymers LP, Houston, Texas, de los que ejemplos no limitantes incluyen Tufprene® A de Asahi, Vector® 6241 de Dexco y D1155BJ de Kraton.

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

25 En muchas realizaciones de la invención, el copolímero de bloque puede tener un peso molecular medio ponderado de al menos 50.000 y en algunos casos no menor de aproximadamente 75.000 y puede ser hasta de 500.000, en algunos casos hasta de 400.000 y en otros casos hasta de 300.000. El peso molecular medio ponderado del copolímero de bloque puede ser cualquier valor o puede variar entre cualquiera de los valores enumerados anteriormente.

30 En algunas realizaciones de la invención, el copolímero de bloque puede ser un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno o de estireno-isopreno-estireno que tiene un peso molecular medio ponderado de desde aproximadamente 175.000 a aproximadamente 275.000.

35 En la presente invención, la cantidad de caucho, o contenido en gel, en la composición polimérica modificada con caucho es al menos de un 28 %, en algunos casos de al menos aproximadamente un 29 % y en otros casos de al menos aproximadamente un 30 % y puede ser hasta de un 36 %, en algunos casos hasta aproximadamente de un 35 % y en otros casos hasta aproximadamente de un 34 %, basado en el peso de la composición de polímero modificada con caucho. La cantidad de caucho en la composición polimérica modificada con caucho puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores enumerados anteriormente.

40 Para medir el contenido en gel, la composición modificada con caucho se mantiene a 280 °C bajo nitrógeno durante 120 minutos para reticular completamente el caucho. A continuación se disuelve en tolueno. Después de esto, la porción no disuelta se separa por centrifugación y luego el caucho se seca al vacío. La relación de este peso de gel seco a la de la composición modificada de caucho original se presenta en forma porcentual como el contenido en gel.

45 En la presente invención, el caucho está presente en la composición polimérica modificada con caucho como partículas discretas dispersas en el polímero vinilaromático. El diámetro de partícula medio ponderado de las partículas de caucho puede ser de al menos 6 y en algunos casos de al menos aproximadamente 7 micras y puede ser hasta de 10 y en algunos casos hasta de aproximadamente 9 micras. El diámetro de partícula de caucho en la composición polimérica modificada con caucho puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores enumerados anteriormente.

50 En realizaciones de la presente invención, el caucho en la composición polimérica modificada con caucho tiene una viscosidad de Mooney (ASTM D 1646, ML/4/100 °C) de al menos aproximadamente 30, en algunos casos de al menos aproximadamente 35 y en otros casos de al menos aproximadamente 40 y puede ser hasta de aproximadamente 80, en algunos casos de aproximadamente 75 y en otros casos de aproximadamente 70. La viscosidad de Mooney de la composición polimérica modificada con caucho puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores enumerados anteriormente.

60 En realizaciones de la invención, la composición polimérica modificada con caucho tiene un índice de hinchamiento de al menos uno, en algunos casos de al menos aproximadamente 1,5 y en otros casos de al menos aproximadamente 2 y puede ser hasta de 13, en algunos casos menos de 13, en otros casos menos de aproximadamente 12,5, en algunas situaciones menos de aproximadamente 12, en otras situaciones menos de aproximadamente 11,5, en algún caso menos de aproximadamente 11 y en otros casos menos de aproximadamente 10. El índice de hinchamiento de la composición polimérica modificada con caucho puede ser cualquier valor o

65

intervalo entre cualquiera de los valores enumerados anteriormente.

El índice de hinchamiento tiene por objeto proporcionar una medición del grado de reticulación del modificador de impacto de caucho. Para determinar el índice de hinchamiento, la composición polimérica modificada con caucho se disuelve en tolueno a 25 °C. El componente de gel insoluble se separa por centrifugación y a continuación se decanta el líquido sobrenadante. El gel húmedo restante se pesa, se seca y luego se pesa de nuevo. A continuación, se presenta el índice de hinchamiento como la proporción de gel húmedo a seco. Cuanto mayor es el índice de hinchamiento, menor es la densidad de reticulación en el caucho.

El plastificante que consiste en aceite mineral se incluye en la composición polimérica modificada con caucho de la invención y está presente en al menos aproximadamente un 0,1, en algunos casos en al menos aproximadamente un 0,25 y en otros casos en al menos aproximadamente un 0,5 % en peso y puede estar presente en no más de aproximadamente un 1 % en peso de la composición polimérica modificada con caucho. La cantidad de plastificante presente en la composición polimérica modificada con caucho puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores enumerados anteriormente.

En la presente invención, la resistencia a la fisura por estrés ambiental ("ESCR") puede caracterizarse y medirse en minutos hasta la rotura a 1000 psi. En esta realización, la ESCR se mide con un aparato ESCR de hebra de índice de fusión como se muestra en la Fig. 1 ("MIS ESCR"). Se mantiene un filamento 12 de índice de fusión del material a ensayar entre las abrazaderas 14 y 15 de sujeción de la hebra. A la abrazadera de sujeción inferior 15 se fija un peso 18. El diámetro de la hebra de índice de fusión y la masa del peso se eligen de manera que la presión sobre la hebra de índice de la fusión sea de 1000 psi. En una taza 16 fijada a la hebra de índice de fusión se coloca una mezcla de 50 % en peso de aceite de semilla de algodón y de 50 % en peso de ácido oleico y se inicia el temporizador 22. La prueba continúa hasta que la hebra 12 se rompe y el peso 18 cae sobre el microinterruptor 20. Este evento apaga el temporizador 22. El tiempo transcurrido en minutos entre el comienzo y el final de la prueba se lee en el temporizador y se presenta como minutos hasta la rotura a 1000 psi.

El aparato ESCR de hebra de índice de fusión y el procedimiento se describen adicionalmente, como un ejemplo no limitativo, en las patentes U.S N.º 6.027.800 y 6.380.305.

En la presente invención, la ESCR puede caracterizarse y medirse en minutos hasta la rotura a 1000 psi de al menos aproximadamente 100, en algunos casos de al menos aproximadamente 102 y en otros casos de al menos aproximadamente 105 minutos.

Una medición alternativa de ESCR se lleva a cabo fijando la deformación impuesta a un material en oposición a la tensión. En este caso, se mantienen dos conjuntos de muestras de ensayo a una deformación impuesta fija durante un tiempo específico. Un conjunto está expuesto a un agente de fisura por tensión, mientras que el otro conjunto (el control) no lo está. Las mediciones de propiedades físicas se comparan entre las muestras de ensayo que están expuestas al agente de fisura por tensión frente al control. Los resultados se presentan como el porcentaje del valor de la propiedad que ha sido retenida por la muestra de ensayo expuesta.

$$\text{Retención en \%} = \left[\frac{\text{propiedad física después de la exposición química}}{\text{propiedad física sin exposición química}} \right] \times 100$$

Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición de poliestireno modificada con caucho que es un tipo de material de PSAI más rígido que facilita la reducción de calibre del material laminar sin el sacrificio en los atributos necesarios para su uso como revestimiento frigorífico.

Tal como se usa en la presente invención, el término "rigidez" se refiere a la resistencia de un cuerpo elástico a la deformación mediante una fuerza aplicada y puede caracterizarse por un número de propiedades físicas que incluyen, pero no se limitan a, el módulo de tracción determinado de acuerdo con ASTM D638 y el módulo flexural determinado de acuerdo con el procedimiento A ASTM D790 (velocidad de deformación estándar de 0,01 min⁻¹) y el procedimiento B ASTM D790 (velocidad de deformación alta de 0,1 min⁻¹). A menos que se especifique otra cosa, al referirse al módulo flexural, se adopta el procedimiento A (velocidad estándar).

En realizaciones de la invención, el módulo de tracción de la presente composición de poliestireno modificada con caucho puede ser de al menos aproximadamente 218 kpsi (1.500 MPa), en algunos casos de al menos aproximadamente 220 kpsi (1516 MPa), en otros casos de al menos aproximadamente 222 (1531 MPa) y, en algunos casos, de al menos aproximadamente 225 kpsi (1550 MPa) según se ha determinado de acuerdo con ASTM D638.

En realizaciones de la invención, el módulo flexural de la presente composición de poliestireno modificada con caucho puede ser mayor a 255 kpsi (1.758 MPa), en algunos casos a al menos aproximadamente 258 kpsi (1779 MPa), en otros casos a al menos aproximadamente 260 (1793 MPa) y en algunos casos a al menos aproximadamente 265 kpsi (1827 MPa) según se ha determinado de acuerdo con el procedimiento A ASTM D790.

ES 2 622 880 T3

En realizaciones de la invención, el módulo flexural de la presente composición de poliestireno modificada con caucho puede ser mayor a 268 kpsi (1.848 MPa), en algunos casos a al menos aproximadamente 270 kpsi (1862 MPa), en otros casos a al menos aproximadamente 275 (1896 MPa) y en algunos casos a al menos aproximadamente 280 kpsi (1930 MPa) según se ha determinado de acuerdo con el procedimiento B ASTM D790.

Tal como se usa en la presente invención, el término "dureza" representa la resistencia a la fractura de un material cuando está sometido a tensión y puede caracterizarse por varias propiedades físicas incluyendo, pero sin limitarse a, impacto de Izod dentado (ASTM D 256), impacto de Gardner (ASTM D 5420) y alargamiento a la rotura (ASTM D638).

En realizaciones de la invención, la resistencia al impacto de Izod dentado, a 23 °C de la presente composición de poliestireno modificada con caucho puede ser de al menos 2 ft-lb/in (106 J/m), en algunos casos de al menos aproximadamente 2,1 ft-lb/in (111 J/m) y en otros casos de al menos aproximadamente 2,2 ft-lb/in (117 J/m) según se ha determinado de acuerdo con ASTM D 256. En otras realizaciones, la resistencia al impacto de Izod dentado, a -20 °C de la presente composición de poliestireno modificada con caucho puede ser de al menos 1,7 ft-lb/in (90 J/m), en algunos casos de al menos aproximadamente 1,8 ft-lb/in (95 J/m) y en otros casos de al menos aproximadamente 1,9 ft-lb/in (101 J/m) según se ha determinado de acuerdo con ASTM D 256.

En realizaciones de la invención, la resistencia al impacto de Gardner, a 23 °C de la presente composición de poliestireno modificada con caucho puede ser de al menos 290 in-lb (31,7 J), en algunos casos de al menos aproximadamente 300 in-lb (32,8 J) y en otros casos de al menos aproximadamente 305 in-lb (33,3 J) según se ha determinado de acuerdo con ASTM D 5420. En otras realizaciones, la resistencia al impacto de Gardner a -20 °C de la presente composición de poliestireno modificada con caucho puede ser mayor a 197 in-lb (21,5 J), en algunos casos a al menos aproximadamente 198 in-lb (21,6 J) y en otros casos a al menos aproximadamente 200 (21,8 J) según se ha determinado de acuerdo con ASTM D 5420.

En realizaciones de la invención, cuando el calibre de un revestimiento frigorífico que contiene la composición de poliestireno modificada con caucho de acuerdo con la invención es de un 5 a un 15 por ciento menor que un revestimiento frigorífico que contiene un poliestireno modificada con caucho de la misma composición, excepto que el contenido de plastificante es de un 2,2 % y el índice de hinchamiento es de aproximadamente 12 y el módulo flexural de ambos revestimientos es aproximadamente el mismo.

Cuando la composición de poliestireno modificada con caucho de acuerdo con la invención reemplaza a los materiales de poliestireno modificados con caucho que contienen mayores niveles de plastificante (más de un 2 %), solo se requieren cambios de procesamiento menores en las temperaturas del troquel de extrusión de la hoja y en el perfil de temperatura del cilindro del extrusor. Los cambios de temperatura se limitan típicamente a pequeños incrementos, en el intervalo de 5 to 10 °F, en los ajustes de procesamiento para el material anterior. En algunos casos, no se han necesitado ajustes de temperatura en absoluto. En estos casos, la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención se comportó como una "resina de ganancia" de extrusión siguiendo al material que contenía un alto plastificante previamente usado. En casos particulares, cuando la resina anterior era ABS, la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención se procesó a temperaturas más bajas y no requiere secado, lo que proporcionó ahorros de coste adicionales.

En realizaciones de la invención, cuando la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención se usa en operaciones de termoformado, se requieren típicamente más ajustes de procesamiento. Estos cambios son debidos típicamente al espesor de la lámina inferior de la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención. Los fabricantes de revestimientos frigoríficos que funcionan usando la lámina más delgada de acuerdo con la invención, a menudo ajustan el ciclo de termoformado acortando el tiempo de calentamiento en el horno de los termoformadores. Esta opción aumenta la productividad produciendo más piezas por hora. Los resultados típicos demuestran reducciones de tiempo de ciclo de hasta un 20 %, en muchos casos a partir de un 5-10 %.

En otras realizaciones de la invención, el termoformado que usa la lámina más delgada de acuerdo con la invención se consigue reduciendo las temperaturas del horno y dejándolas la mayoría de veces igual. Este procedimiento mantiene el mismo tiempo de ciclo pero ahorra energía usando temperaturas de procesamiento más bajas. En realizaciones adicionales de la invención, la máquina de termoformado se ajusta usando una combinación de los enfoques esbozados anteriormente.

La composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención proporciona 1) excelente procesabilidad en extrusión y termoformado, 2) excelente consistencia de lote a lote y 3) proporciona ahorros mediante reducciones de espesor del revestimiento.

Un beneficio significativo de la reducción de espesor del revestimiento usando la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención es la capacidad para fabricar la misma pieza pero con un peso inferior, lo que se traduce en considerables ahorros de material. Los ahorros dependen directamente del número de frigoríficos que se están fabricando y de la magnitud de reducción de peso del revestimiento. Una estimación aproximada del volumen indica que los revestimientos de puertas representan un tercio del volumen total del revestimiento, mientras

que los revestimientos de armarios representan los dos tercios restantes.

La composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención ha sustituido con éxito materiales de PSAI de la técnica anterior en el mercado frigorífico. Además, la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención también se ha usado como reemplazo de revestimientos de ABS en fabricantes de frigoríficos que usan ABS. En realizaciones de la invención, el uso de la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención como reemplazo de ABS proporciona también ahorros significativos. Aunque se considera que el ABS es un material más fuerte que el PSAI, solo se requieren aumentos ligeros del calibre de la lámina para proporcionar un rendimiento equivalente.

La presente invención se describirá además como referencia a los siguientes ejemplos. Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos de la invención y no pretenden ser limitativos. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

15 Ejemplos

Se usaron los siguientes procedimientos de ensayo en los ejemplos:

- MIS ESCR como se ha descrito anteriormente en la Fig. 1.
- Caudal de fusión: ASTM D1238
- Resistencia a la tracción y alargamiento: ASTM D638
- Resistencia flexural: Procedimiento A o procedimiento B ASTM D790
- Impacto de Izod dentado: ASTM D 256
- Impacto de Gardner: ASTM D 5490

25 Ejemplo 1

En el ejemplo siguiente, el control PSAI es un material de poliestireno modificado con caucho de la técnica anterior disponible como PS 2710 en INEOS NOVA LLC. Este material se puede caracterizar por tener un caudal de fusión de 2,9 g/10 minutos, un tamaño de partícula de caucho de aproximadamente 8 micras, un contenido de plastificante (aceite mineral) de aproximadamente un 2,2 %, un índice de hinchamiento de aproximadamente 12,0, un contenido en gel de aproximadamente un 32 %, un peso molecular medio ponderado de 196.800 y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 101 °C.

Esto se compara con una composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención (muestra A) que se caracteriza por tener un caudal de fusión de 2,3 g/10 minutos, un tamaño de partícula de caucho de aproximadamente 8 micras, un contenido de plastificante (aceite mineral) de aproximadamente un 1,0 %, un índice de hinchamiento de aproximadamente 12,6, un contenido en gel de aproximadamente un 31 %, un peso molecular medio ponderado de 202.200 y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 103 °C.

La relación de la ESCR con la densidad de reticulación para el control PSAI y la muestra A se muestra en la tabla siguiente.

Tiempo en el horno a 280 °C (min)	Control PSAI	Muestra A	
	MIS ESCR (min)	MIS ESCR (min)	Índice de hinchamiento
0	105	127	12,6
10	228	194	7,4
20	242	242	6,0
30	224	252	5,5

Los datos demuestran que la ESCR mejora a medida que el índice de hinchamiento disminuye (a medida que aumenta la densidad de reticulación) dentro del rango del índice de hinchamiento de 5 a 13.

Las muestras también se usaron para demostrar el efecto de reducir la cantidad de plastificante y su efecto sobre la rigidez. Los datos muestran que la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención con un nivel de plastificante reducido demuestra una rigidez mejorada sin sacrificar la ESCR.

La tabla siguiente compara las propiedades de rigidez de los dos materiales. La mejora se calcula como [(muestra A-control PSAI)/control PSAI] x 100 %.

	Control PSAI	Muestra A	Mejora (%)
Tracción ASTM			
Módulo de tracción (Kpsi)	217	227	5
Límite de fluencia (psi)	2549	2962	16

ES 2 622 880 T3

	Control PSAI	Muestra A	Mejora (%)
Punto de fallo (psi)	3500	3897	11
Procedimiento flexural A ASTM			
Módulo de flexión (Kpsi)	255	269	5
Resistencia a la flexión (psi)	5407	5950	10
Tensión de flexión a una deformación del 5 % (psi)	5317	5884	11
Tensión de flexión en el límite de fluencia (psi)	5397	5940	10
Procedimiento flexural B ASTM			
Módulo de flexión (Kpsi)	267	299	12
Resistencia a la flexión (psi)	7101	8081	14
Tensión de flexión a una deformación del 5 % (psi)	6903	7883	14

Los datos demuestran el beneficio en la rigidez obtenido cuando se usa la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención.

- 5 La tabla siguiente compara la resistencia a la fisura por estrés ambiental y la retención de la resistencia a la tracción entre los dos materiales.

	Control PSAI	Muestra A
MIS ESCR (min), 1000 psi	105	127
Retención de la resistencia a la tracción (%)		
a una deformación del 0,3 %	98	100
a una deformación del 0,9 %	96	97
a una deformación del 0,9 % después de que 7 extrusores pasen a 210 °C	79	92

- 10 Los datos demuestran que se experimentó de poca a ninguna pérdida en la ESCR usando la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención y la exposición a una solución de aceite de semilla de algodón/ácido oleico 50/50 p/p. La composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención se realiza consistentemente mejor que el material de la técnica anterior. Los materiales de control PSAI y de la muestra A se extruyeron siete veces y sus respectivas muestras de ensayo se mantuvieron a una deformación constante de 0,9 % en contacto con una solución de aceite de semilla de algodón/ácido oleico 50/50 p/p durante 24 horas, los resultados
- 15 muestran que la invención superó al material de la técnica anterior.

Se llevaron a cabo las pruebas de retención de las propiedades de MIS ESCR y de tracción, excepto que se usó HFC-245fa (refrigerante de pentafluoropropano) en lugar de la solución de aceite de semilla de algodón/ácido oleico 50/50 p/p. Los datos se muestran en la tabla siguiente.

20

	Control PSAI	Muestra A
MIS ESCR (min), 1000 psi	>1800	>1800
Retención de la resistencia a la tracción (%) a una deformación del 0,9 %		
Tracción en la fluencia	101	98
Tracción en el fallo	103	100
Alargamiento (%)	116	98

Los datos demuestran que se experimentó de poca a ninguna pérdida en la ESCR usando la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención y la exposición al HFC-245fa.

- 25 Se llevó a cabo la prueba MIS ESCR, excepto que se usó n-heptano en lugar de la solución de aceite de semilla de algodón/ácido oleico 50/50 p/p. Los datos se muestran en la tabla siguiente.

	Control PSAI	Muestra A
Retención de la resistencia flexural (%)		
Módulo de flexión (%)	81	92
Resistencia a la flexión (%)	84	90
Tensión de flexión a una deformación del 5 % (%)	83	90

ES 2 622 880 T3

Los datos demuestran valores más altos experimentados usando la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención y la exposición al n-heptano.

- 5 Se llevó a cabo la prueba MIS ESCR, usando una solución de aceite de semilla de algodón/ácido oleico 50/50 p/p. Los datos se muestran en la tabla siguiente.

	Control PSAI	Muestra A
Retención de la resistencia flexural (%)		
Módulo de flexión (%)	96	92
Resistencia a la flexión (%)	94	90
Tensión de flexión a una deformación del 5 % (%)	94	90

10 Los datos demuestran valores comparables experimentados usando la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención y la exposición a una solución de aceite de semilla de algodón/ácido oleico 50/50 p/p.

Se llevó a cabo la prueba MIS ESCR, excepto que se usó isopropanol en lugar de la solución de aceite de semilla de algodón/ácido oleico 50/50 p/p. Los datos se muestran en la tabla siguiente.

	Control PSAI	Muestra A
Retención de la resistencia flexural (%)		
Módulo de flexión (%)	98	104
Resistencia a la flexión (%)	88	90
Tensión de flexión a una deformación del 5 % (%)	87	86

- 15 Los datos demuestran valores similares experimentados usando la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención y la exposición a isopropanol.

Se comparó la resistencia al impacto entre la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención y el material de la técnica anterior. Los datos se muestran en la tabla siguiente.

20

	Control PSAI	Muestra A
Resistencia al impacto de Izod dentado (ft-lb/in)		
a 23 °C	2,3	2,2
a -20 °C	1,6	1,9
Resistencia al impacto de Gardner (in-lb)		
a 23 °C	223	306
a -20 °C	197	201
Alargamiento por tracción a la rotura (%)		
a 23 °C	78	73

Los datos demuestran propiedades de impacto similares experimentadas usando la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención y el material de la técnica anterior.

- 25 En su conjunto, Los datos muestran que la composición de poliestireno modificada de acuerdo con la invención es más rígida que el material de PSAI de la técnica anterior y facilita la reducción de calibre del material laminar sin el sacrificio en otros atributos necesarios.

Ejemplo 2

30

Se formó material laminar y se usó como un revestimiento frigorífico fabricado a partir del control PSAI del ejemplo 1. Se formó material laminar a partir de la muestra A y se usó como un revestimiento frigorífico a un espesor reducido. La tabla siguiente muestra el espesor del revestimiento frigorífico del control PSAI y el espesor en el que el revestimiento formado a partir del material de la muestra A proporcionó un rendimiento equivalente en esa aplicación particular.

35

ES 2 622 880 T3

Prueba N.º	Espesor del revestimiento del control PSAI (µm)	Espesor del revestimiento de la muestra A (µm)	Reducción del espesor (%)
1	4064	3632	10,6
2	4064	3632	10,6
3	4064	3632	10,6
4	1854	1575	15,1
5	1854	1575	15,1
6	1854	1575	15,1
7	2286	2032	11,1
8	2413	2286	5,3
9	2286	2032	11,1
10	2413	2159	10,5
11	2413	2286	5,3
12	2159	2032	5,9
13	2413	2286	5,3
14	4877	4140	15,1
15	4877	4140	15,1
16	2286	2032	11,1
17	3810	3556	6,7
18	2032	1778	12,5
19	4953	4699	5,1
20	4572	4318	5,6

La presente invención se ha descrito con referencia a detalles específicos de realizaciones particulares de la misma. No se pretende que tales detalles se consideren como limitaciones en el alcance de la invención excepto en la medida y hasta el punto en que estén incluidos en las reivindicaciones adjuntas.

5

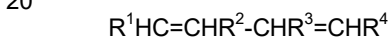
REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliestireno modificada con caucho que comprende:

5 un producto de reacción formado por la polimerización de una mezcla de monómeros que comprende: al menos un 75 por ciento en peso de uno o más monómeros monovinilaromáticos en presencia de partículas de caucho para formar una dispersión de partículas de caucho en un polímero vinilaromático; donde las partículas de caucho dispersas tienen un diámetro medio de partícula de desde 6 a 10 micras; donde la composición tiene un contenido en gel de desde un 28 % a un 36 % en peso;
10 donde la composición tiene un índice de hinchamiento de menos de 13; y donde la composición contiene plastificante en una cantidad de no más de un 1 %, consistiendo dicho plastificante en aceite mineral.

2. La composición de poliestireno modificada con caucho de acuerdo con la reivindicación 1, donde los monómeros monovinilaromáticos se seleccionan entre el grupo que consiste en estireno, p-metilestireno, butilestireno terciario, dimetilestireno, derivados bromados o clorados nucleares de los mismos y combinaciones de los mismos.

3. La composición de poliestireno modificada con caucho de acuerdo con la reivindicación 1, donde las partículas de caucho comprenden uno o más polímeros que contienen al menos un 50 por ciento en peso de residuos monoméricos de monómeros de acuerdo con la fórmula:



donde R¹ puede ser H o un alcano lineal o ramificado C₁ a C₆, R² puede ser H o un alcano lineal o ramificado C₁ a C₃, R³ puede ser H o un alcano lineal o ramificado C₁ a C₃ y R⁴ puede ser H o un alcano lineal o ramificado C₁ a C₆; para formar una dispersión de partículas de caucho en un polímero vinilaromático.

4. La composición de poliestireno modificada con caucho de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una viscosidad de Mooney (ML/4/100 °C) de desde 30 a 80.

30 5. La composición de poliestireno modificada con caucho de acuerdo con la reivindicación 1, donde las partículas de caucho dispersas tienen un diámetro medio de partícula de 7 a 9 micras.

6. La composición de poliestireno modificada con caucho de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición tiene un contenido en gel de desde un 30 % a un 35 % en peso; o
35 donde la composición tiene un índice de hinchamiento de menos de 12.

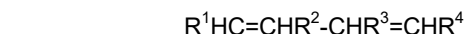
7. Un revestimiento frigorífico que comprende la composición de poliestireno modificada con caucho de acuerdo con la reivindicación 1.

40 8. El revestimiento frigorífico de acuerdo con la reivindicación 7 que tiene un valor de MIS ESCR de al menos 100 minutos; o

que tiene una retención de resistencia a la tracción a una deformación constante de 0,9 % de al menos un 80 %; o que tiene un módulo flexural ASTM de 1.72×10^{-3} a 2.07×10^{-3} MPa (250 a 300 kpsi).

45 9. Un revestimiento frigorífico que comprende una composición de poliestireno modificada con caucho que comprende:

50 el producto de reacción formado por polimerización de una mezcla de monómeros que comprende al menos un 75 % en peso de uno o más monómeros monovinilaromáticos en presencia de partículas de caucho que contienen uno o más polímeros que contienen al menos un 50 por ciento en peso de residuos monoméricos de monómeros de acuerdo con la fórmula:



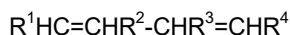
donde R¹ puede ser H o un alcano lineal o ramificado C₁ to C₆, R² puede ser H o un alcano lineal o ramificado C₁ a C₃, R³ puede ser H o un alcano lineal o ramificado C₁ a C₃ y R⁴ puede ser H o un alcano lineal o ramificado C₁ a C₆; para formar una dispersión de partículas de caucho en un polímero vinilaromático; donde las partículas de caucho dispersas tienen un diámetro medio de partícula de 6 a 10 micras;
60 donde la composición tiene un contenido en gel de desde un 28 % a un 36 % en peso;
donde la composición tiene un índice de hinchamiento de menos de 13; y
donde la composición contiene plastificante en una cantidad de no más de un 1 %, consistiendo dicho plastificante en aceite mineral.

65 10. El revestimiento frigorífico de acuerdo con la reivindicación 9 que tiene un valor de MIS ESCR de al menos 100 minutos.

11. El revestimiento frigorífico de acuerdo con la reivindicación 9 que tiene una retención de resistencia a la tracción a una deformación constante de 0,9 % de al menos un 80 %; o que tiene un módulo flexural ASTM de 1.72×10^{-3} a 2.07×10^{-3} MPa (250 a 300 kpsi).

- 5 12. Un procedimiento para reducir el calibre de un revestimiento frigorífico al tiempo que se mantienen las características de rendimiento que comprende:

10 modificar una resina de poliestireno modificada con caucho reemplazando al menos un 50 por ciento en peso del caucho con un segundo caucho que contiene uno o más polímeros que contienen al menos un 50 por ciento en peso de residuos monoméricos de monómeros de acuerdo con la fórmula:



15 donde R^1 puede ser H o un alcano lineal o ramificado C_1 to C_6 , R^2 puede ser H o un alcano lineal o ramificado C_1 a C_3 , R^3 puede ser H o un alcano lineal o ramificado C_1 a C_6 , para formar una resina de PSAI modificada que contiene partículas de caucho dispersadas en el poliestireno; y termoformar la resina de PSAI modificada para formar un revestimiento frigorífico;

20 donde las partículas de caucho tienen un diámetro medio de partícula de 6 a 10 micras;
 donde la resina de PSAI modificada tiene un contenido en gel de desde un 28 % a un 36 % en peso;
 donde la resina de PSAI modificada tiene un índice de hinchamiento de menos de 13;

25 donde la resina de PSAI modificada contiene plastificante en una cantidad de no más de un 1 % en peso, consistiendo dicho plastificante en aceite mineral;

donde el calibre de la resina de PSAI modificada termomorfada es al menos un 5 % menor que el calibre de un poliestireno modificado con caucho termoformado; y

donde las propiedades de rendimiento de la resina de PSAI modificada termoformada son al menos equivalentes a las propiedades de rendimiento del poliestireno modificado con caucho termoformado.

- 30 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, donde la resina de PSAI modificada tiene un valor de MIS ESCR de al menos 100 minutos.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, donde la resina de PSAI modificada tiene una retención de resistencia a la tracción a una deformación constante de 0,9 % de al menos un 80 %.

- 35 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, donde la resina de PSAI modificada tiene un módulo flexural ASTM de 1.72×10^{-3} a 2.07×10^{-3} MPa (250 a 300 kpsi).

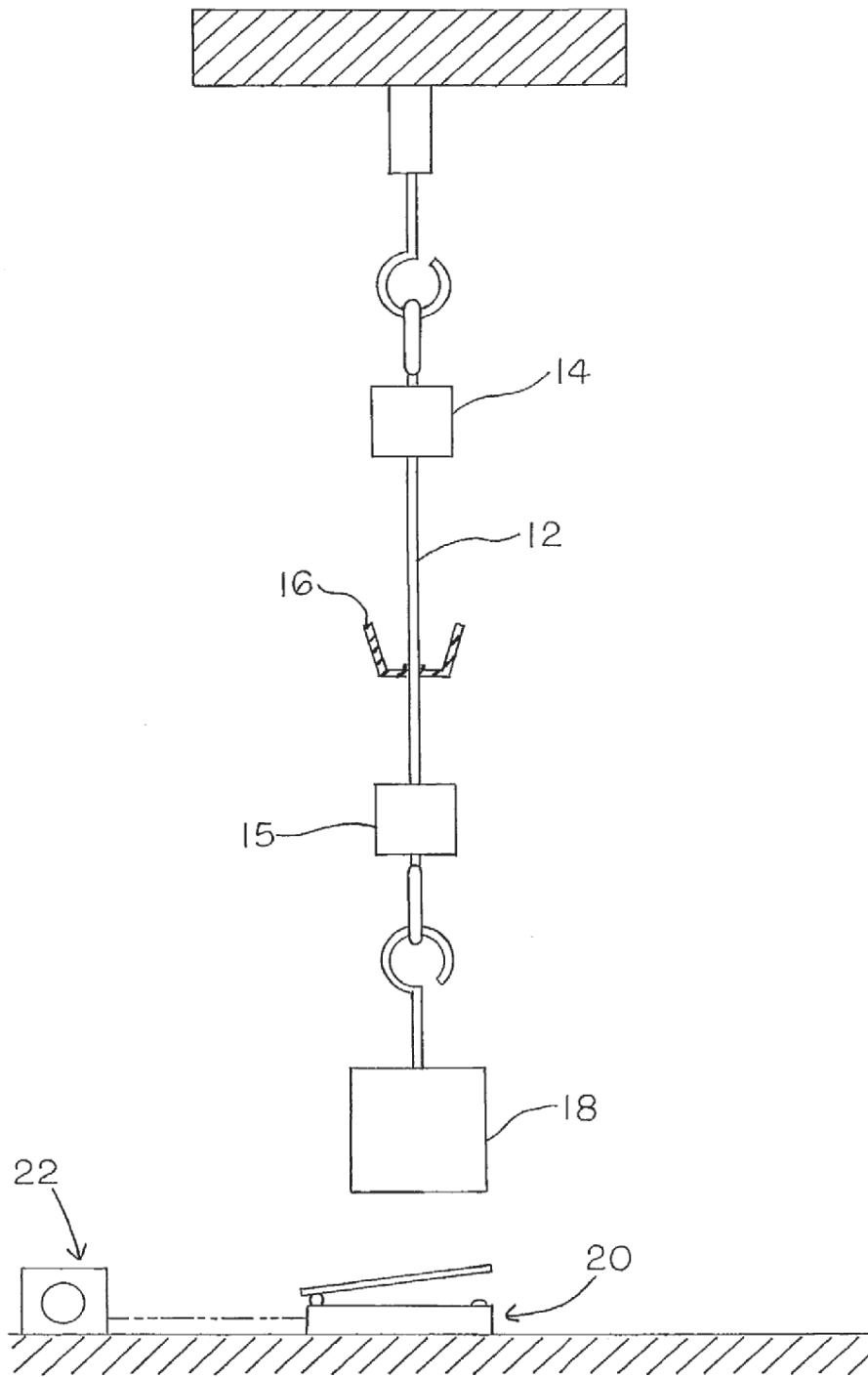


FIG. 1