

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 968**

51 Int. Cl.:

C08F 279/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2013** **PCT/EP2013/053801**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014** **WO14131431**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2013** **E 13706514 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2961781**

54 Título: **Poliestireno de alto impacto que tiene alto módulo y resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2017

73 Titular/es:

TRINSEO EUROPE GMBH (100.0%)
Zugerstrasse 231
8810 Horgen, CH

72 Inventor/es:

VERAART, RUDI;
BOUQUET, GILBERT;
VREYS, MARK GEORGES;
VAN DAELE, RONALD y
DE BOKX, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 638 968 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

Poliestireno de alto impacto que tiene alto módulo y resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención está relacionada con materiales poliméricos que tienen buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales. En particular, la invención está relacionada con materiales poliméricos que tienen un equilibrio mejorado de propiedades de tracción y resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales de modo que puedan conseguirse los beneficios de costes asociados a la reducción del calibre.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se han tomado diversos enfoques para proporcionar polímeros aromáticos monovinílicos reforzados con caucho que tengan buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (concretamente, buena ESCR). Estos incluyen el uso de la tecnología de láminas multicapa, aumentar la cantidad de caucho, aumentar el volumen de fase gel, optimizar el tamaño de partícula de caucho, controlar la cantidad de reticulación del caucho, optimizar el procedimiento, el uso de aditivos tales como polipropileno, polibutileno y copolímeros de etileno/ α -olefina y el uso de caucho de alto peso molecular. Se describen algunos de estos enfoques y tecnologías relacionadas, por ejemplo, en las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU. n° US2011/0166295 A1 (publicada el 7 de julio de 2011), US2010/0197863 A1 (publicada el 5 de agosto de 2010) y US2011/0218292 A1 (publicada el 8 de septiembre de 2011) y las patentes de EE.UU. n° 6.350.813 B1 (expedida el 26 de febrero de 2002), 4.144.204 (expedida el 13 de marzo de 1979) y 6.353.066 B1 (expedida el 5 de marzo de 2002).

Sin embargo, estos enfoques han tenido efectos variables sobre otras propiedades de rendimiento. Por ejemplo, muchos de estos enfoques requieren generalmente una alta concentración de modificador de impacto (caucho). En particular, cuando se usan bajas concentraciones de caucho y alta concentración de matriz de polímero aromático monovinílico (p.ej., en una combinación en reactor donde se polimerizan uno o más monómeros aromáticos monovinílicos en presencia de caucho), existe generalmente la necesidad de elaborar una matriz de polímero aromático monovinílico de bajo peso molecular para obtener partículas de caucho suficientemente grandes para proporcionar una buena ESCR.

Debido al bajo módulo de muchas composiciones que tienen una buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales, las piezas rígidas compuestas por estos materiales requieren tener generalmente paredes gruesas. Por tanto, continúa habiendo la necesidad de una composición polimérica que tenga una combinación de buena ESCR y alto módulo, de modo que en las piezas de aplicaciones existentes pueda reducirse el calibre y/o de modo que el material pueda usarse en nuevas aplicaciones para composiciones de polímero aromático monovinílico reforzado con caucho. Por ejemplo, tal equilibrio mejorado de ESCR y módulo puede permitir la reducción del calibre de revestimientos usados en neveras y congeladores. Existe también la necesidad de tales materiales mejorados que tengan una o más (p.ej., todas) de las siguientes características: alta temperatura de distorsión térmica, buena resistencia al impacto, buena procesabilidad, bajo coste, alto punto de reblandecimiento Vicat, buenas propiedades de tracción, buen módulo de tracción, buen módulo de flexión y similares.

El documento US 2012/202949 divulga que el equilibrio de ductilidad/rigidez de un polímero aromático de monovinilideno modificado con caucho, p.ej. HIPS, se aumenta sin aumentar el contenido de caucho del polímero y/o sin cambiar el tamaño medio de la partícula de caucho mediante un procedimiento que comprende la etapa de reticular el caucho de tal modo que el polímero modificado con caucho tenga un índice de reticulación óptica (OCLI) de $<0,5$ y una relación de módulo moldeado por inyección/moldeado por compresión (IM/CM) $\geq 1,3$

50 RESUMEN DE LA INVENCION

Se satisfacen una o más de las necesidades anteriormente mencionadas usando las composiciones según las enseñanzas de la presente memoria. Las composiciones preferidas tienen una combinación de buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales y alto módulo.

Un aspecto de la invención está dirigido a una composición que comprende: un polímero aromático monovinílico modificado con caucho que incluye aproximadamente un 90 por ciento en peso o más de una matriz de polímero aromático monovinílico rígida, basado en el peso total de la composición, y de aproximadamente 2 a aproximadamente 7,5 por ciento en peso de uno o más polímeros elastoméricos, basado en el peso total de la composición, donde el uno o más polímeros elastoméricos están reticulados de modo que la relación de absorción

de luz de Brinkmann sea de 0,5 o más. Preferentemente, el polímero elastomérico está presente como partículas de caucho injertadas y ocluidas dispersadas dentro de la matriz de polímero aromático monovinílico. El polímero aromático monovinílico incluye uno o más monómeros aromáticos monovinílicos. El polímero aromático monovinílico incluye preferentemente aproximadamente un 60 % en peso o más de monómero de estireno, basado en el peso total del polímero aromático monovinílico. El polímero aromático monovinílico tiene un peso molecular suficientemente alto para que el alargamiento de rotura de ESCR después de 10 días en aceite de maíz a un 1 % de tensión sea de aproximadamente 15 % o más. El peso molecular del polímero aromático monovinílico se caracteriza por un peso molecular medio ponderado de 200.000 g/mol o más (más preferentemente 205.000 g/mol o más) y un índice de polidispersidad de 2,7 o más.

10

Otro aspecto de la invención está dirigido a un artículo que incluye una composición según las enseñanzas de la presente memoria. Los artículos preferidos incluyen revestimientos, tales como revestimientos para electrodomésticos.

15 Otro aspecto de la invención está dirigido a un procedimiento para preparar una composición según las enseñanzas de la presente memoria.

Otro aspecto relacionado con el procedimiento de la invención está dirigido a un procedimiento de formación de un artículo usando una composición según las enseñanzas de la presente memoria.

20

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las explicaciones e ilustraciones presentadas en esta memoria se pretende que familiaricen a otros expertos en la materia con la invención, sus principios y su aplicación práctica. Los expertos en la materia pueden adaptar y aplicar la invención en sus numerosas formas, según pueda ser más adecuado para los requisitos de un uso particular. Por consiguiente, las realizaciones específicas de la presente invención como se exponen no pretenden ser exhaustivas o limitantes de las enseñanzas. El alcance de las enseñanzas debería determinarse, por lo tanto, no con referencia a la descripción anterior, sino que debería determinarse en cambio con referencia a las reivindicaciones adjuntas, junto con el alcance completo de los equivalentes a los que tales reivindicaciones tienen derecho. Son también posibles otras combinaciones como se deducirá a partir de las siguientes reivindicaciones.

30

Como se usa en esta memoria, un "polímero" es un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, del mismo tipo o de tipo diferente. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero, empleado habitualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y los términos copolímero e interpolímero como se definen a continuación.

35

Como se usa en esta memoria, un "copolímero", "interpolímero" y términos similares significan un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Estos términos genéricos incluyen la definición tradicional de copolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, y la definición más extensa de copolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, p.ej., terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

40

Como se usa en esta memoria, "combinación", "combinación polimérica" y términos similares hacen referencia a una composición de dos o más compuestos, típicamente dos o más polímeros. Como se usa en esta memoria, "combinación" y "combinación polimérica" incluyen también "combinaciones en reactor", tales como cuando se polimeriza un monómero en presencia de un polímero. Por ejemplo, la combinación puede ser inicialmente una combinación de un primer polímero y uno o más monómeros, que se polimerizan entonces formando un segundo polímero. Una combinación puede ser o no miscible. Una combinación puede ser o no de fases separadas. Una combinación puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X o cualquier otro procedimiento conocido en la materia. Las combinaciones preferidas (p.ej., combinaciones en reactor preferidas) incluyen dos o más fases. Por ejemplo, la combinación puede incluir una primera fase que incluye parte o todo el polímero aromático monovinílico y una segunda fase que incluye parte o todo el caucho. En el contexto de esta invención, combinación incluye el acoplamiento químico y/o físico del polímero aromático monovinílico con el polímero elastomérico, p.ej. se injerta un polímero en o se incorpora de otro modo al otro polímero.

50

Como se usa en esta memoria, "composición" y términos similares significan una mezcla o combinación de dos o más componentes. Una composición de esta invención es la mezcla de monómeros, iniciador de polimerización y cualquier otro componente necesario o deseable para elaborar el polímero aromático monovinílico, mientras que es otra composición de esta invención el polímero aromático monovinílico modificado con caucho que incluye el

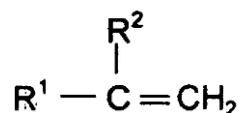
60

polímero elastomérico. Estas composiciones pueden incluir otros componentes, poliméricos o no poliméricos (p.ej., aditivos), necesarios o deseables para el uso final de la composición.

Las composiciones según las enseñanzas de la presente memoria consiguen un equilibrio mejorado de las propiedades de rendimiento, incluyendo buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales y generalmente un alto módulo. Estas mejoras se declaran por uno o más (o incluso todos) de los siguientes: una concentración generalmente baja de polímero elastomérico, una concentración generalmente alta de polímero aromático monovinílico, un polímero aromático monovinílico de peso molecular generalmente alto o un tamaño de partícula de caucho generalmente alto.

Polímeros aromáticos monovinílicos

Los homopolímeros y copolímeros aromáticos monovinílicos (a los que se hace referencia individual y colectivamente como "polímeros" o "copolímeros") se producen polimerizando monómeros aromáticos monovinílicos tales como los descritos en los documentos USP 4.666.987, 4.572.819 y 4.585.825. El polímero aromático monovinílico consiste esencialmente en, o consiste enteramente en, uno o más monómeros aromáticos monovinílicos. Los monómeros aromáticos monovinílicos adecuados para producir los polímeros y copolímeros usados en la práctica de esta invención son preferentemente de la siguiente fórmula:



en que R^2 es hidrógeno o metilo, R^1 es una estructura de anillo aromático que tiene de 1 a 3 anillos aromáticos con o sin sustitución de alquilo, halógeno o halogenoalquilo, donde cualquier grupo alquilo contiene 1 a 6 átomos de carbono y halogenoalquilo hace referencia a un grupo alquilo sustituido con halógeno. Preferentemente, R^1 es fenilo o alquilfenilo (en que el grupo alquilo del anillo de fenilo contiene 1 a 10, preferentemente 1 a 8 y más preferentemente 1 a 4 átomos de carbono), siendo fenilo el más preferido. Los monómeros aromáticos monovinílicos típicos que pueden usarse incluyen: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de viniltolueno especialmente para-viniltolueno, todos los isómeros de etilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno, vinilantraceno y similares, y mezclas de los mismos. Lo más preferentemente, el monómero aromático monovinílico incluye, consiste esencialmente en o consiste enteramente en estireno. La concentración de monómeros aromáticos monovinílicos (p.ej., la concentración de estireno) es preferentemente de aproximadamente un 60 por ciento o más, más preferentemente de aproximadamente un 65 por ciento o más, aún más preferentemente de aproximadamente un 70 por ciento o más, aún más preferentemente de aproximadamente un 80 por ciento o más, aún más preferentemente de aproximadamente un 90 por ciento o más y lo más preferentemente de aproximadamente un 93 por ciento o más, basada en el peso total del polímero aromático monovinílico. Como se usa en esta memoria, un polímero aromático monovinílico que consiste esencialmente en uno o más monómeros aromáticos monovinílicos (p.ej., consiste esencialmente en estireno) puede tener una concentración de monómeros aromáticos monovinílicos (p.ej., la concentración de estireno) de aproximadamente un 95 por ciento en peso o más, más preferentemente de aproximadamente un 98 por ciento en peso o más, aún más preferentemente de aproximadamente un 99 por ciento en peso o más y lo más preferentemente de aproximadamente un 99,5 por ciento en peso o más, basada en el peso total del polímero aromático monovinílico.

El monómero aromático monovinílico puede copolimerizarse con uno o más de una serie de otros monómeros copolimerizables. Los comonómeros preferidos incluyen monómeros de nitrilo tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo y fumaronitrilo; monómeros de (met)acrilato tales como metacrilato de metilo o acrilato de n-butilo; anhídrido maleico y/o N-arilmaleimidas tales como N-fenilmaleimida y dienos conjugados y no conjugados. Los copolímeros representativos incluyen copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). Los copolímeros incluyen típicamente el comonómero a una concentración de aproximadamente 0,1 por ciento en peso o más, preferentemente de aproximadamente 1 por ciento en peso o más, aún más preferentemente de aproximadamente 2 por ciento en peso o más y lo más preferentemente de aproximadamente 5 por ciento en peso o más, basada en el peso del copolímero. Típicamente, el copolímero incluye el copolímero a una concentración de 40 por ciento en peso o menos, preferentemente de aproximadamente 35 por ciento en peso o menos y lo más preferentemente de aproximadamente 30 por ciento en peso o menos, basada en el peso del copolímero.

La matriz de polímero aromático monovinílico puede proporcionar resistencia y rigidez a la composición. La matriz de

polímero aromático monovinílico es preferentemente suficientemente rígida para que la composición resultante sea adecuada para uso en piezas de pared fina, incluso cuando la composición incluye una cantidad suficiente de polímero elastomérico para que tenga una buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales.

- 5 Preferentemente, la matriz de polímero aromático monovinílico es suficientemente rígida para que la composición tenga un módulo de flexión (medido según la norma ISO 178) de aproximadamente 1000 MPa o más, más preferentemente de aproximadamente 1500 MPa o más, aún más preferentemente de aproximadamente 1600 MPa o más y lo más preferentemente de aproximadamente 1700 MPa o más. Preferentemente, la matriz de polímero aromático monovinílico es suficientemente rígida para que la composición tenga un módulo de tracción (medido según la norma ISO 527-1) de aproximadamente 1000 MPa o más, más preferentemente de aproximadamente 1400
- 10 MPa o más, aún más preferentemente de aproximadamente 1500 MPa o más y lo más preferentemente de aproximadamente 1600 MPa o más.

- El polímero aromático monovinílico tiene generalmente un alto peso molecular. El peso molecular puede caracterizarse por el peso molecular medio numérico (M_n), el peso molecular medio ponderado (M_w), el peso
- 15 molecular medio Z (M_z), el índice de polidispersidad o cualquier combinación de los mismos. El peso molecular del polímero aromático monovinílico se mide por la fracción de polímero que es soluble en disolvente de cromatografía de permeación en gel (p.ej., en tetrahidrofurano a aproximadamente 25 °C). El peso molecular del polímero aromático monovinílico debería ser suficientemente alto para que la composición tuviera una buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales, a pesar de tener una baja concentración de caucho (p.ej., de
- 20 aproximadamente 7,5 por ciento en peso o menos) y/o una concentración generalmente alta de polímero aromático monovinílico (p.ej., de aproximadamente 90 por ciento en peso o más). El peso molecular medio ponderado del polímero aromático monovinílico es de 200.000 g/mol o más, más preferentemente de 205.000 g/mol o más, aún más preferentemente de 210.000 g/mol o más y lo más preferentemente de 215.000 g/mol o más. El peso molecular medio ponderado del polímero aromático monovinílico debería ser suficientemente bajo para que el material pudiera
- 25 producirse y/o procesarse fácilmente. El peso molecular medio ponderado del polímero aromático monovinílico puede ser de aproximadamente 300.000 g/mol o menos, de aproximadamente 280.000 g/mol o menos, de aproximadamente 260.000 g/mol o menos o de aproximadamente 240.000 g/mol o menos. Se apreciará que pueden emplearse también polímeros que tienen un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 300.000 g/mol o más. El polímero aromático monovinílico tiene preferentemente un peso molecular medio Z de aproximadamente
- 30 300.000 g/mol o más, más preferentemente de aproximadamente 330.000 g/mol o más, aún más preferentemente de aproximadamente 360.000 g/mol y lo más preferentemente de aproximadamente 390.000 g/mol o más. El polímero aromático monovinílico tiene preferentemente un peso molecular medio Z de aproximadamente 1.000.000 g/mol o menos. El índice de polidispersidad del polímero aromático monovinílico debería ser suficientemente alto para que el polímero tuviera una concentración suficiente de cadenas largas para mejorar la resistencia al
- 35 agrietamiento por esfuerzos medioambientales.

El índice de polidispersidad del polímero aromático monovinílico es de 2,7 o más y lo más preferentemente de aproximadamente 3,0 o más.

- 40 El índice de polidispersidad del polímero aromático monovinílico es preferentemente de aproximadamente 8 o menos, más preferentemente de aproximadamente 5 o menos y lo más preferentemente de aproximadamente 4 o menos.

- El polímero aromático monovinílico se modifica con caucho usando uno o más polímeros elastoméricos (presentes como partículas de caucho). El polímero elastomérico (es decir, caucho) puede ser cualquier caucho adecuado para mejorar la resistencia al impacto y/o la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales cuando está presente en un polímero aromático monovinílico. El polímero elastomérico es preferentemente un polímero de caucho insaturado u otro polímero capaz de formar un copolímero de injerto durante la polimerización del polímero aromático monovinílico. El polímero elastomérico tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de
- 50 aproximadamente 0 °C o menos, más preferentemente de aproximadamente -10 °C o menos y lo más preferentemente de aproximadamente -20 °C o menos, determinada por la norma ASTM D-756-52T usando calorimetría de barrido diferencial. La temperatura de transición vítrea es la temperatura o intervalo de temperatura a la que un material polimérico elastomérico muestra un cambio abrupto en sus propiedades físicas incluyendo, por ejemplo, resistencia mecánica y/o viscosidad.

- 55 Los polímeros elastoméricos ejemplares incluyen, pero sin limitación, cauchos de dieno, cauchos de bloque de dieno, cauchos de butilo, cauchos de etileno-propileno, cauchos de etileno-propileno-monómero diénico (EPDM), cauchos de copolímero de etileno, cauchos de acrilato, cauchos de poliisopreno, cauchos que contienen halógeno, cauchos de silicona y mezclas de dos o más de estos cauchos. Pueden usarse también interpolímeros de
- 60 monómeros formadores de caucho con otros monómeros copolimerizables. Los cauchos de dieno ejemplares

incluyen, pero sin limitación, dienos 1,3-conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno o mezclas de dos o más de estos dieno. Los cauchos ejemplares incluyen también homopolímeros de 1,3-dienos conjugados e interpolímeros de 1,3-dienos conjugados con uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados copolimerizables, por ejemplo copolímeros de isobutileno e isopreno. Los polímeros elastoméricos particularmente

- 5 preferidos incluyen, consisten esencialmente en o consisten enteramente en butadieno. Por ejemplo, la concentración de butadieno en el polímero elastomérico puede ser de aproximadamente 10 por ciento o más, aproximadamente 30 por ciento o más, aproximadamente 50 por ciento o más, aproximadamente 70 por ciento o más, aproximadamente 75 por ciento o más o aproximadamente 90 por ciento o más, basada en el peso total del polímero elastomérico.
- 10 Los polímeros elastoméricos preferidos incluyen cauchos de dieno tales como polibutadieno, poliisopreno, polipiperileno, policloropreno y similares o mezclas de cauchos de dieno, es decir, cualquier polímero de caucho de uno o más 1,3-dienos conjugados, prefiriéndose especialmente 1,3-butadieno. Tales cauchos incluyen homopolímeros y copolímeros de 1,3-butadieno con uno o más monómeros copolimerizables, tales como
- 15 monómeros aromáticos monovinílicos como se describen anteriormente, prefiriéndose estireno. Los copolímeros preferidos de 1,3-butadieno son cauchos de bloque o de bloque ahusado que incluyen i) aproximadamente 30 por ciento en peso, más preferentemente aproximadamente 50 por ciento en peso o más, aún más preferentemente aproximadamente 70 por ciento en peso o más y lo más preferentemente aproximadamente 90 por ciento en peso o más de caucho de 1,3-butadieno y ii) aproximadamente 70 por ciento en peso o menos, más preferentemente
- 20 aproximadamente 50 por ciento en peso o menos, aún más preferentemente aproximadamente 30 por ciento en peso o menos y lo más preferentemente aproximadamente 10 por ciento en peso o menos de monómero aromático monovinílico; donde todos los pesos están basados en el peso total de copolímero de 1,3-butadieno. Los polímeros elastoméricos preferidos tienen una viscosidad en solución en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 300 cP (5 por ciento en peso de estireno puro a 20 °C) y/o una viscosidad de Mooney de
- 25 aproximadamente 5 a aproximadamente 100 (ML 1+4, 100 °C), por ejemplo medida según la norma ASTM D 1646.

El polímero elastomérico en los polímeros modificados con caucho de esta invención, con fines de mantener el coste reducido y las buenas combinaciones de propiedades físicas (p.ej., alto módulo), está presente en una cantidad de 7,5 por ciento en peso o menos, aún más preferentemente de aproximadamente 7,3 por ciento en peso o menos,

30 aún más preferentemente de aproximadamente 7,1 por ciento en peso o menos y lo más preferentemente de aproximadamente 6,9 por ciento en peso o menos basada en el peso total de la composición y/o basada en el peso de polímero modificado con caucho. El polímero elastomérico está típicamente presente en la cantidad necesaria para proporcionar suficiente dureza y resistencia a la tracción para una aplicación dada y/o suficiente resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales. El polímero elastomérico está presente en una cantidad de 2 por

35 ciento en peso o más, más preferentemente de aproximadamente 3 por ciento en peso o más, aún más preferentemente de aproximadamente 4 por ciento en peso o más y lo más preferentemente de aproximadamente 5 por ciento en peso o más, basada en el peso total de la composición y/o basada en el peso total del polímero aromático monovinílico modificado con caucho. Típicamente, los productos de HIPS contienen menos caucho que los productos de ABS.

40 Preferentemente, la concentración de polímero elastomérico es suficientemente alta y/o la concentración de aceite mineral es suficientemente alta para que la composición tenga un módulo de tracción (medido según la norma ISO 527-1) de aproximadamente 2200 MPa o menos, más preferentemente de aproximadamente 2000 MPa o menos, aún más preferentemente de aproximadamente 1950 MPa o menos y lo más preferentemente de aproximadamente

45 1900 MPa o menos. Preferentemente, la concentración del polímero elastomérico es suficientemente alta y/o la concentración de aceite mineral es suficientemente alta para que la composición tenga un módulo de flexión (medido según la norma ISO 178) de aproximadamente 2200 MPa o menos, más preferentemente de aproximadamente 2000 MPa o menos, aún más preferentemente de aproximadamente 1950 MPa o menos y lo más preferentemente de aproximadamente 1900 MPa o menos.

50 El polímero elastomérico está preferentemente presente como partículas de caucho. Parte o todas las partículas de caucho pueden estar presentes como partículas de caucho injertadas y/u ocluidas dispersadas dentro de la matriz de polímero aromático monovinílico. Las partículas de caucho están preferentemente reticuladas. La reticulación puede caracterizarse por la relación de absorción de luz (es decir, de Brinkmann). El polímero elastomérico en la

55 composición tiene preferentemente una densidad de reticulación que es suficientemente alta para que la relación de absorción de luz (de Brinkmann) sea de aproximadamente 0,5 o más, más preferentemente de aproximadamente 0,55 o más y lo más preferentemente de aproximadamente 0,6 o más. El polímero elastomérico tiene preferentemente una densidad de reticulación que es suficientemente baja para que la relación de absorción de luz (de Brinkmann) sea de aproximadamente 0,80 o menos, más preferentemente de aproximadamente 0,75 o menos y

60 lo más preferentemente de aproximadamente 0,70 o menos.

Las partículas de caucho en las composiciones según la presente invención deberían tener un tamaño de partícula suficientemente alto y grande para que la composición tuviera una buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales. Las partículas de caucho tienen preferentemente un diámetro medio volumétrico de al menos 5 aproximadamente 3 micrómetros o más, más preferentemente de aproximadamente 4 μm o más, aún más preferentemente de aproximadamente 5 μm o más y lo más preferentemente de aproximadamente 6 μm o más. Dichas partículas de caucho tienen un tamaño de partícula sorprendentemente alto, particularmente para composiciones que tienen una baja concentración de polímero elastomérico y un polímero aromático monovinílico que tiene un alto peso molecular. El alto tamaño de partícula de caucho puede conseguirse usando un 10 procedimiento que incluye una primera etapa de reacción que polimeriza parte del monómero aromático monovinílico y produce partículas de caucho de diámetro suficientemente alto, y una etapa de reacción adicional que aumenta el peso molecular del polímero aromático monovinílico sin reducir significativamente el tamaño de las partículas de caucho. El diámetro medio volumétrico de las partículas de caucho es preferentemente de aproximadamente 30 μm o menos, más preferentemente de aproximadamente 20 μm o menos, aún más preferentemente de 15 aproximadamente 15 μm o menos, aún más preferentemente de aproximadamente 10 μm o menos y lo más preferentemente de aproximadamente 8 μm o menos. Como se usa en esta memoria, el tamaño o diámetro de partícula de caucho medio volumétrico hace referencia al diámetro de las partículas de caucho, incluyendo todas las oclusiones e injertos. Los tamaños de partícula en estos intervalos pueden medirse típicamente usando el 20 procedimiento de zona de electrosensibilización, tal como el equipo de marca "Multisizer" proporcionado por Beckmann Coulter Inc. o usando técnicas de medida basadas en la dispersión de luz (Malvern Mastersizer, Beckman Coulter LS 230). Si es necesario, puede usarse un análisis de microscopía electrónica de transmisión para el análisis del tamaño y la morfología de la partícula de caucho. Los expertos en la materia reconocen que grupos de partículas de caucho de diferentes tamaños pueden requerir cierta selección o modificación de las técnicas de medida de partícula de caucho para una precisión optimizada.

25 Las composiciones de esta invención pueden comprender además una o más cargas y/o aditivos siempre que no afecten adversamente a las combinaciones de propiedades deseadas que se obtienen de otro modo o, preferentemente, mejoren una o más de las propiedades. Por ejemplo, los plastificantes (preferentemente aceite mineral) son uno de tales aditivos para HIPS que pueden mejorar la ESCR del HIPS. Estos materiales se añaden en 30 cantidades conocidas usando equipos y técnicas convencionales. Otras cargas representativas incluyen talco, carbonato de calcio, organoarcilla, fibras de vidrio, polvo de mármol, polvo de cemento, feldeespato, sílice o vidrio, sílice pirogénica, silicatos, alúmina, diversos compuestos de fósforo, bromuro de amonio, trióxido de antimonio, óxido de cinc, borato de cinc, sulfato de bario, siliconas, silicato de aluminio, silicato de calcio, óxidos de titanio, microesferas de vidrio, tiza, mica, arcillas, wollastonita, octamolibdato de amonio, compuestos intumescientes, grafito 35 expandible y mezclas de dos o más de estos materiales. Las cargas pueden portar o contener diversos recubrimientos o tratamientos de superficie, tales como silanos, ácidos grasos y similares. Como se discute anteriormente, la composición puede incluir opcionalmente un plastificante. Preferentemente, la concentración de plastificante (p.ej., la concentración de aceite mineral) es mayor de 2 por ciento en peso, más preferentemente de aproximadamente 2,3 por ciento en peso o más y lo más preferentemente de aproximadamente 2,6 por ciento en 40 peso o más, basada en el peso total de la composición. La concentración de plastificante (p.ej., la concentración de aceite mineral), si se emplea, es preferentemente de aproximadamente 8 por ciento en peso o menos, más preferentemente de aproximadamente 6 por ciento en peso o menos, aún más preferentemente de aproximadamente 5 por ciento en peso o menos, aún más preferentemente de aproximadamente 4 por ciento en peso o menos y lo más preferentemente de aproximadamente 3,6 por ciento en peso o menos, basada en el peso 45 total de la composición.

Aún otros aditivos incluyen retardantes de llama tales como compuestos orgánicos halogenados. La composición puede contener también aditivos tales como, por ejemplo, antioxidantes (p.ej., fenoles impedidos tales como, por ejemplo, IRGANOX™1076 una marca registrada de resinas de BASF), agentes de desmoldeo, auxiliares de 50 procesamiento distintos de aceite mineral (tales como otros aceites, ácidos orgánicos tales como ácido esteárico, sales metálicas de ácidos orgánicos), colorantes o pigmentos en la medida en que no interfieran con las propiedades físicas o mecánicas deseadas de las composiciones de la presente invención.

Procedimiento para preparar el polímero modificado con caucho

55 Aunque puede usarse cualquiera de los procedimientos generalmente bien conocidos para elaborar polímeros aromáticos monovinílicos modificados con caucho, un procedimiento preferido está basado en polimerizar un monómero o monómeros aromáticos monovinílicos (y cualquier comonómero opcional) elaborando el polímero en presencia del caucho. El procedimiento puede usar uno o más reactores y/o una o más zonas de reacción. Por 60 ejemplo, el procedimiento puede incluir múltiples reactores y/o múltiples zonas de reacción conectadas en serie.

Como es conocido por los expertos en la materia, estos reactores/zonas pueden usarse los mismos o diferentes iniciadores/reactantes y/o funcionar en diferentes condiciones, p.ej. diferentes concentraciones de reactante, temperaturas, presiones, etc., proporcionando un intervalo de rasgos y variaciones de los polímeros aromáticos monovinílicos. Este procedimiento proporciona una composición de polímero aromático monovinílico modificado con caucho deseable que comprende una dispersión de partículas de caucho, preferentemente injertadas con polímero aromático monovinílico, dentro de la matriz polimérica aromática monovinílica. El procedimiento puede incluir una o cualquier combinación de las etapas y/o rasgos descritos en las patentes de EE.UU. nº 4.144.204 (véase por ejemplo de la columna 2, línea 21 a columna 8, línea 16), 4.666.987 (véase por ejemplo de la columna 2, línea 56 a la columna 5, línea 52), 4.572.819 (véanse por ejemplo las FIG. 1, FIG. 2, FIG. 3 y de la columna 2, línea 25 a la columna 7, línea 57), 4.585.825 (véanse p.ej. las FIG. 1, FIG. 2, FIG. 3, FIG. 4 y de la columna 4, línea 44 a la columna 21, línea 24), 6.353.066 B1 (véanse p.ej., las FIG. 1, FIG. 2, FIG. 3 y de la columna 2, línea 18 a la columna 5, línea 24), 6.350.813 (véase por ejemplo de la columna 1, línea 66 a la columna 6, línea 48) y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº US2011/218292 (véanse por ejemplo los párrafos 0018 a 0068), todas incorporadas a la presente memoria como referencia en su totalidad.

- 15 El procedimiento puede incluir una o más etapas de reticulación del caucho. La etapa de reticulación puede ocurrir en cualquier momento en el procedimiento (p.ej., antes, después o durante la polimerización del monómero aromático monovinílico). Preferentemente, el procedimiento incluye una reacción de reticulación después de una etapa de polimerización del monómero aromático monovinílico. Por ejemplo, puede tener lugar una reacción de reticulación del caucho durante la formación del producto, durante una etapa de desvolatilización o ambas.

- La concentración del polímero elastomérico es preferentemente suficientemente baja para que la composición tenga un alto módulo de tracción que permita una reducción del calibre sin comprometer el rendimiento mecánico. La concentración del polímero elastomérico puede ser suficientemente baja para que la composición tenga un módulo de tracción de aproximadamente 1400 MPa o más, preferentemente de aproximadamente 1500 MPa o más y lo más preferentemente de aproximadamente 1600 MPa o más.

- Las composiciones según las enseñanzas de la presente memoria pueden caracterizarse por uno o más (p.ej. dos o más, tres o más de o incluso todos) los siguientes: un índice de fluidez de aproximadamente 50 g/10 min o menos (preferentemente de aproximadamente 10 g/10 min o menos y más preferentemente de aproximadamente 5 g/10 min o menos); un índice de fluidez de aproximadamente 0,5 g/10 min o más (preferentemente de aproximadamente 1 g/10 min o más y más preferentemente de aproximadamente 2 g/10 min o más); un punto de reblandecimiento Vicat (medido a 120/1) de aproximadamente 60 °C o más, más preferentemente de aproximadamente 75 °C o más y lo más preferentemente de aproximadamente 90 °C o más); una cedencia por tracción de aproximadamente 12,0 MPa o más (preferentemente de aproximadamente 14,5 o más, más preferentemente de aproximadamente 15,5 MPa o más y lo más preferentemente de aproximadamente 16,0 MPa o más); un alargamiento por tracción de aproximadamente un 30 % o más (preferentemente de aproximadamente un 40 % o más y más preferentemente de aproximadamente un 50 % o más); un módulo de tracción de aproximadamente 1000 MPa o más (preferentemente de aproximadamente 1400 MPa o más, más preferentemente de aproximadamente 1500 MPa o más y lo más preferentemente de aproximadamente 1600 MPa o más); una resistencia Izod con entalla medida a -20 °C de aproximadamente 3 kJ/m² o más (preferentemente de aproximadamente 4 kJ/m² o más y más preferentemente de aproximadamente 5 kJ/m² o más); o una temperatura de distorsión térmica (medida con un esfuerzo de 0,45 MPa) de aproximadamente 60 °C o más (preferentemente de aproximadamente 70 °C o más, más preferentemente de aproximadamente 80 °C o más).

- 45 Las composiciones particularmente preferidas están sustancialmente exentas, o enteramente exentas, de poliolefinas termoplásticas que tengan una temperatura de fusión mayor o igual a 50 °C y/o una cristalinidad de aproximadamente un 10 % o más. Por ejemplo, la composición puede estar sustancialmente exenta, o enteramente exenta, de una o cualquier combinación de las siguientes poliolefinas termoplásticas: polietilenos, polipropilenos, copolímeros de etileno/ α -olefina o copolímeros de propileno/ α -olefina. Si está presente, la concentración de cualquier poliolefina termoplástica es preferentemente de aproximadamente 5 por ciento en peso o menos, más preferentemente de aproximadamente 2 por ciento en peso o menos, aún más preferentemente de aproximadamente 1 por ciento en peso o menos y lo más preferentemente de aproximadamente 0,5 por ciento en peso o menos.

- 55 Aplicaciones

- Las composiciones según las enseñanzas de la presente memoria pueden formar un artículo usando cualquier procedimiento de formación y/o conformación. Por ejemplo, la composición puede formar un artículo usando un procedimiento que incluye extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoformación o cualquier

combinación de los mismos. El artículo puede estar en cualquier forma usada generalmente en la formación de composiciones poliméricas. Sin limitación, el artículo puede ser una película, una fibra, una estructura de lámina, un objeto moldeado, un objeto moldeado por soplado, un perfil extruido, una forma termoformada y similares. Las composiciones pueden usarse en aplicaciones de transporte (p.ej., automóviles) u otras no de transporte tales como aplicaciones industriales y aplicaciones de electrodomésticos. Las composiciones según las enseñanzas de la presente memoria puede usarse en mangueras, revestimientos de nevera y otros revestimientos (electrodomésticos u otros), componentes de ropa y calzado, tapones y similares.

PROCEDIMIENTOS DE PRUEBA

10

Distribución del peso molecular

Al contrario que las moléculas pequeñas, el peso molecular de un polímero no es generalmente un valor único. En lugar de ello, un polímero dado tendrá una distribución de peso molecular. La distribución dependerá generalmente del modo en que se produce el polímero. Para polímeros, la distribución de peso molecular es una función $P(M)$, donde $P(M_i)$ es la probabilidad o fracción de moléculas que tienen un peso molecular M_i . Como se usa en esta memoria, la distribución de peso molecular describe la distribución del peso molecular de un polímero. El peso molecular del polímero aromático monovinílico hace referencia al peso molecular de la fracción soluble de la matriz. El peso molecular puede medirse usando cromatografía de permeación en gel. Pueden usarse diferentes disolventes, es un disolvente típico el tetrahidrofurano. Pueden usarse patrones de poliestireno para calibración. El peso molecular medio puede caracterizarse mediante el peso molecular medio numérico (es decir, M_n), peso molecular medio ponderado (es decir, M_w), el peso molecular medio Z (es decir, M_z) o cualquier combinación de los mismos. El índice de polidispersidad se define como la relación del peso molecular medio ponderado M_w y el peso molecular medio numérico M_n .

25

Índice de hinchamiento

El índice de hinchamiento Q se mide según el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. nº 4.144.204 (columna 5, líneas 35-54). La composición se pone en tolueno a 25 °C. Después de que el polímero soluble se disuelva en el tolueno, se centrifuga la solución para separar la solución polimérica líquida y el polímero no disuelto (p.ej., el constituyente de gel insoluble). Después de centrifugar, se decanta el líquido, aislando por tanto el polímero insoluble hinchado (es decir, el gel húmedo). Se mide la masa de gel húmedo. Se seca el gel húmedo para retirar el tolueno. Se mide entonces la masa de gel seco. Se define el índice de hinchamiento Q como la relación de masa del gel húmedo a masa del gel seco. El índice de hinchamiento está relacionado con la concentración de reticulaciones en las partículas de caucho. Un alto índice de hinchamiento es característico de un polímero que tiene una baja concentración de reticulaciones. Un bajo índice de hinchamiento es característico de un polímero que tiene una alta concentración de reticulaciones.

Contenido de gel

40

El contenido de gel es una medida de la cantidad de caucho reticulado, capa de injerto y oclusiones. Se pesa inicialmente la composición y se calienta entonces bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 280 °C durante aproximadamente 2 horas para reticular completamente el caucho. Se pone entonces la composición en tolueno a 25 °C. Se retiran el tolueno y el polímero soluble. Se seca el gel restante y se vuelve a pesar entonces. El contenido de gel es el porcentaje en peso de la composición que permanece en el gel secado, expresado en unidades de porcentaje en peso.

Relación de absorbancia de luz (es decir, LAR)

La cantidad de reticulación de caucho puede cuantificarse mediante la relación de absorbancia de luz (LAR). La LAR es la relación de absorbancia de luz para una suspensión de partículas de caucho en diclorometano (DCM) y la absorbancia de luz para una suspensión de partículas de caucho en dimetilformamida (DMF). La LAR puede determinarse usando un colorímetro de sonda Brinkmann modelo PC 800 equipado con un filtro de longitud de onda de 450 nm de Brinkmann Instruments Inc., Westbury, Nueva York, o equivalente. En un primer vial, se disuelve una muestra de 04 gramos (g) de copolímero modificado con caucho en 40 mililitros (ml) de DMF. Del primer vial, se añaden 5 ml de la solución de DMF resultante a un segundo vial que contiene 40 ml de DMF. Del primer vial, se añaden 5 ml de la solución de DMF resultante a un tercer vial que contiene 20 ml de DCM. Se tara la sonda con DMF pura. Se determinan la absorción de la solución de DMF (es decir, A_{DMF}) en el segundo vial y la absorción de la solución de DCM (es decir, A_{DCM}) en el tercer vial. Se calcula la relación de absorbancia de luz por la siguiente ecuación:

$$LAR = A_{DCM}/A_{DMF}$$

Índice de fluidez

5

Se mide el índice de fluidez de la composición según la norma ISO 1133, condición G, a 200 °C /5 kg.

Propiedades de tracción

- 10 Se miden el módulo de tracción (es decir, módulo elástico), el alargamiento por tracción y la rotura por tracción todos según la norma ISO 527-2. La tasa de alargamiento puede ser de aproximadamente 50 mm/min (p.ej., para ABS) o de aproximadamente 5 mm/min (p.ej., para HIPS). Los especímenes de prueba pueden acondicionarse a 23 °C y 50 por ciento de humedad relativa 24 horas antes de ensayar. El ensayo puede efectuarse a 23 °C usando un aparato de ensayo mecánico Zwick Z010 o aparato de ensayo equivalente. A menos que se afirme otra cosa, las
- 15 propiedades de tracción se miden en muestras moldeadas por inyección, con la longitud de la muestra en la dirección fuerte.

Módulo de flexión

- 20 Se mide el módulo de flexión según la norma ISO 178. A menos que se afirme otra cosa, se mide el módulo de flexión en muestras moldeadas por inyección, con la longitud de la muestra en la dirección fuerte.

Resistencia al impacto Charpy

- 25 Se mide la resistencia al impacto Charpy según la norma ISO 148 usando un espécimen de prueba que tiene las dimensiones 10 mm x 10 mm x 55 mm a una temperatura de prueba de 23 °C o -20 °C. Se determina la resistencia Charpy con entalla (entalla en V) según la norma ISO 179 1eA a 23 °C.

Resistencia al impacto Izod

30

Se mide la resistencia al impacto Izod con entalla según la norma ISO 180/1A a una temperatura de prueba de 23 °C o -20 °C. La resistencia Izod con entalla puede determinarse según una de las siguientes normas: ISO180/1.

Temperatura de reblandecimiento Vicat

35

La temperatura de reblandecimiento Vicat se mide según la norma ISO 306 a una tasa de calentamiento de 120 °C/hora y una carga de 10 N.

Temperatura de deflexión térmica

40

La temperatura de deflexión térmica se mide según la norma ISO 78.

Tamaño de partícula de caucho

- 45 El tamaño de partícula de caucho se mide usando un Coulter Multisizer II o IIe usando la técnica de electrosensibilización. La configuración puede emplear el software ACCUCOMP™ versión 2.01. Se disuelven aproximadamente 3 gránulos de muestras poliméricas (30-70 mg) en 5 ml de DMF usando sonicación durante aproximadamente 15 a 20 minutos. Se mezclan aproximadamente 10 ml de una solución electrolítica (NH₄SCN al 1 por ciento en DMF) con 0,2 ml de la solución de muestra. Se usa el tubo Coulter apropiado (p.ej., para HIPS= 30
- 50 μm de apertura) en combinación con un material de calibración. El indicador de nivel de coincidencia del aparato debería indicar entre 5 y 10 por ciento. Si el nivel de coincidencia es mayor del 10 por ciento, se diluye la solución de muestra con solución electrolítica. Si el nivel de coincidencia es demasiado bajo, se añaden más gotas de solución polimérica en DMF. Se reseña el tamaño de partícula promedio volumétrico en micrómetros (μm).

- 55 ESCR (resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales)

La "ESCR" se mide consistentemente con la norma internacional ISO-4599. Se moldean especímenes de prueba para ensayo de tracción consistentemente con la norma ISO-527. El procedimiento de prueba requiere medir una propiedad de tracción (p.ej., alargamiento de rotura) de los especímenes de prueba (barras) de la resina o resinas

60 candidatas antes y después de sumergir en aceite de maíz bajo una tensión medido. La temperatura durante el

ensayo es de 23 ± 2 °C y las muestras de barra de prueba se sujetan a un marco que aplica un 1,0 % de tensión (a veces se aplica un 0,5 % de tensión). La barra de prueba, sometida a tensión en el marco, se mantiene sumergida en aceite de maíz durante n días (donde n es 4 y 10 días). Después del tiempo especificado, se retiran las barras del aceite de maíz, se retiran del marco, se limpian y se ensayan usando los ensayos de tracción. Se miden porcentaje de alargamiento de rotura, esfuerzo de rotura, esfuerzo de cedencia y módulo de tracción. A partir de los resultados de pruebas de tracción anteriores y posteriores (p.ej., prueba de alargamiento), se calcula el porcentaje de retención dividiendo el valor de prueba de tracción de la muestra de ESCR entre el valor de prueba de tracción para la barra no sumergida, y multiplicando entonces por 100 para convertir en unidades porcentuales. Se hace referencia a este valor de retención de propiedades como "resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales" y se muestra como "ESCR a 1 % de tensión", "ESCR a 0,5 % de tensión", dependiendo de la tensión aplicada. El criterio para un rendimiento generalmente exitoso o suficiente de ESCR es que los especímenes de prueba expuestos a un 1 % de tensión después de 10 días de inmersión retengan al menos un 15 %, y preferentemente al menos aproximadamente un 30 %, del valor de la propiedad de tracción ensayada (p.ej., alargamiento) medida en especímenes de prueba no expuestos.

Concentración/composición de caucho

La composición de la resina puede determinarse usando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. La muestra puede comprimirse o transformarse de otro modo en una película fina. Esta técnica puede emplearse para medir la cantidad de acrilonitrilo (es decir, AN), N-fenilmaleimida (es decir, N-PMI), acrilato de n-butilo (es decir, nBA), polibutadieno o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, puede usarse espectroscopia infrarroja para determinar la cantidad de polibutadieno originaria del caucho.

La cantidad de polibutadieno puede determinarse también usando una técnica de titulación. Por ejemplo, puede disolverse una cantidad conocida de muestra en orto-diclorobenceno. Se añade una cantidad conocida de solución de Wijs que reacciona con los enlaces insaturados del polibutadieno presente en la muestra. Después de 60 min de reacción en la oscuridad, se hace reaccionar la cantidad de monocloruro de yodo que no reaccionó con yoduro de potasio hasta yodo. El yodo puede titularse entonces con tiosulfato de sodio. El contenido de polibutadieno puede calcularse a partir de la cantidad de tiosulfato de sodio necesaria para titular el yodo.

Cualquier valor numérico indicado en esta memoria incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior en incrementos de una unidad a condición de que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se afirma que la cantidad de un componente o un valor de una variable de procedimiento tal como, por ejemplo, temperatura, presión, tiempo y similares es, por ejemplo, de 1 a 90, preferentemente de 20 a 80, más preferentemente de 30 a 70, se pretende que valores tales como 15 a 85, 22 a 68, 43 a 51, 30 a 32, etc. estén expresamente enumerados en esta memoria descriptiva. Para valores que son menores de 1, se considera una unidad 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1 según sea apropiado. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente y ha de considerarse que se afirman expresamente en esta solicitud de manera similar todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor mínimo y el valor máximo enumerados. Como puede verse, la enseñanza de las cantidades expresadas como "partes en peso" en esta memoria contempla también los mismos intervalos expresados en términos de porcentaje en peso. Por tanto, una expresión en la descripción detallada de la invención de un intervalo en términos de "x" partes en peso de la composición de combinación polimérica resultante" contempla también la enseñanza de intervalos de la misma cantidad indicada "x" en porcentaje en peso de la composición de combinación polimérica resultante".

A menos que se afirme otra cosa, todos los intervalos incluyen ambos puntos terminales y todos los números entre los puntos terminales. El uso de "aproximadamente" con relación a un intervalo se aplica a ambos extremos del intervalo. Por tanto, "aproximadamente 20 a 30" pretende cubrir "aproximadamente 20 a aproximadamente 30", incluyendo al menos los puntos terminales especificados.

El término "consiste esencialmente en" para describir una combinación incluirá los elementos, ingredientes, componentes o etapas identificados y tales otros elementos, ingredientes, componentes o etapas que no afecten materialmente a las características básicas y novedosas de la combinación. El uso de los términos "comprende" o "incluye" para describir combinaciones de elementos, ingredientes, componentes o etapas en esta memoria contempla también realizaciones que consisten esencialmente en los elementos, ingredientes, componentes o etapas.

Pueden proporcionarse elementos, ingredientes, componentes o etapas plurales por un solo elemento, ingrediente, componente o etapa integrado. Como alternativa, un solo elemento, ingrediente, componente o etapa integrado podría estar dividido en elementos, ingredientes, componentes o etapas plurales separados. La divulgación de "un" o

“una” para describir un elemento, ingrediente, componente o etapa no pretende excluir elementos, ingredientes, componentes o etapas adicionales.

Se entiende que la descripción anterior pretende ser ilustrativa y no restrictiva. Resultarán evidentes para los expertos en la materia muchas realizaciones así como muchas aplicaciones además de los ejemplos proporcionados tras leer la descripción anterior. El alcance de la invención, sin embargo, debería determinarse no con referencia a la descripción anterior, sino que debería determinarse en lugar de ello con referencia a las reivindicaciones adjuntas, junto con el alcance completo de los equivalentes a los que tienen derecho tales reivindicaciones.

- 10 La omisión en las siguientes reivindicaciones de cualquier aspecto de la materia en cuestión que se divulga en esta memoria no es un descargo de responsabilidad de tal materia en cuestión, ni debería apreciarse que los inventores no consideraran que dicho material en cuestión fuera parte de la materia en cuestión de la invención divulgada.

EJEMPLOS

- 15 El Ejemplo 1 no forma parte de la invención y se proporciona solo con fines de información.

El Ejemplo 1 se prepara usando una cantidad suficiente de caucho de polibutadieno para dar como resultado una concentración de caucho final de 7,8 por ciento en peso en la composición final. Se polimeriza monómero de estireno en presencia del caucho en condiciones dinámicas para controlar el tamaño de partícula de caucho, después de la inversión de fases, a medida que transcurre la polimerización. La polimerización del estireno da como resultado polímero aromático monovinílico que está injertado en el caucho y polímero aromático monovinílico que no está injertado en el caucho. En un momento temprano de la polimerización, no hay partículas de caucho y la fase de caucho es la fase continua. En este momento temprano, el poliestireno está presente como partículas. En un momento posterior, después de la inversión de fases, el poliestireno se vuelve la fase continua y la fase de caucho está presente como una fase discontinua (es decir, partículas discretas). Está presente aproximadamente un 3,0 por ciento en peso de aceite mineral en el polímero aromático monovinílico modificado con caucho, añadiéndose antes a la polimerización del estireno. Se muestra la composición y propiedades del Ejemplo 1 en la Tabla 1 y la Tabla 2 siguientes.

EJEMPLO 2

Se prepara el Ejemplo 2 usando una cantidad suficiente de caucho de polibutadieno para dar como resultado una concentración de caucho final de 6,6 por ciento en peso en la composición final. Se polimeriza el monómero de estireno en presencia del caucho en condiciones dinámicas para controlar el tamaño de partícula de caucho, después de la inversión de fases, a medida que transcurre la polimerización. La polimerización de poliestireno da como resultado polímero aromático monovinílico que está injertado en las partículas de caucho y polímero aromático monovinílico que no está injertado en una partícula de caucho. En un momento temprano de la polimerización, no hay partículas de caucho, y la fase de caucho es la fase continua. En este momento temprano, el poliestireno está presente como partículas. En un momento posterior, después de la inversión de fases, el poliestireno se vuelve la fase continua y la fase de caucho está presente como una fase discontinua. Está presente aproximadamente un 2,7 por ciento en peso de aceite mineral en el polímero aromático monovinílico modificado con caucho, que se añade antes de la polimerización del estireno. Se muestran la composición y propiedades del Ejemplo 2 en la Tabla 1 y la Tabla 2 siguientes. El módulo de flexión del Ejemplo 2 aumenta aproximadamente un 10 % o más (p.ej., aproximadamente un 15 % o más) en comparación con el Ejemplo 1. El módulo de tracción del Ejemplo 2 aumenta aproximadamente un 10 % o más (p.ej., aproximadamente un 15 % o más) en comparación con el Ejemplo 1. A pesar de tener una concentración generalmente alta de polímero aromático monovinílico y una concentración generalmente baja de polímero elastomérico, el Ejemplo 2 tiene una resistencia mejorada al agrietamiento por esfuerzos medioambientales en comparación con el Ejemplo 1, como se muestra por el aumento de la retención de propiedades después de la inmersión en aceite de maíz a 4 y 10 días.

TABLA 1

		Ejemplo 1*	Ejemplo 2
Composición			
Polímero aromático monovinílico	% en peso	89,2	90,7
Polímero elastomérico	% en peso	7,8	6,6
Aceite mineral	% en peso	3,0	2,7
Polímero elastomérico	Tipo	Polibutadieno	Polibutadieno
Monómero aromático monovinílico	Tipo	Estireno	Estireno

Propiedades del polímero aromático monovinílico			
Peso molecular			
Mz	g/mol	280.000-330.000	437.000
Mw	g/mol	160.000-197.000	217.000
Mn	g/mol	75.000-98.000	68.500
Índice de polidispersidad		2,00-2,08	3,16
Propiedades de la composición			
Índice de fluidez	g/10 min	2,6	3,6
Contenido de gel	%	31,1	27,8
Índice de hinchamiento	%	10,9	11,7
Relación de absorbancia de luz		0,67	0,69
Temperatura de deflexión térmica			
Medida a 0,45 MPa	°C	81	82
Medida a 1,82 MPa	°C	68	67
Punto de reblandecimiento Vicat (120/1)	°C	98	98
Resistencia al impacto, Izod con entalla			
Medida a 23 °C	kJ/m ²	10,8	8,6
Medida a -20 °C	kJ/m ²	8,2	6,0
Resistencia al impacto, Charpy con entalla			
Medida a 23 °C	kJ/m ²	10,7	8,1
Medida a -20 °C	kJ/m ²	7,8	6,3
Propiedades de tracción			
Esfuerzo de cedencia	MPa	14,2	16,6
Esfuerzo de rotura	MPa	22,3	22,5
Alargamiento (de rotura)	%	94	56
Módulo elástico	MPa	1390	1630
Propiedades de flexión módulo elástico	MPa	1515	1800

*El Ejemplo 1 no forma parte de la invención y se proporciona solo con fines de información.

TABLA 2. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales

		Ejemplo 1*	Ejemplo 2
ESCR (aceite de maíz 4 días, 0,5 % de tensión)			
Propiedades de tracción medidas			
Esfuerzo de cedencia	MPa	14,1	16,8
Esfuerzo de rotura	MPa	19,3	20,3
Alargamiento (de rotura)	%	55	36
Módulo elástico	MPa	1340	1640
Retención de las propiedades de tracción			
Esfuerzo de cedencia	% de retención	99	101
Esfuerzo de rotura	% de retención	87	90
Alargamiento (de rotura)	% de retención	59	64
Módulo elástico	% de retención	96	101
ESCR (aceite de maíz, 4 días 1 % de tensión)			
Propiedades de tracción medidas			
Esfuerzo de cedencia	MPa	13,5	16,2
Esfuerzo de rotura	MPa	15,7	19,9
Alargamiento (de rotura)	Porcentaje	26	34
Módulo elástico	MPa	1300	1580
Retención de las propiedades de tracción			
Esfuerzo de cedencia	% de retención	95	98
Esfuerzo de rotura	% de retención	70	88
Alargamiento (de rotura)	% de retención	28	61
Módulo elástico	% de retención	94	97
ESCR (aceite de maíz 10 días, 0,5 % de tensión)			
Propiedades de tracción medidas			
Esfuerzo de cedencia	MPa	13,9	16,6

Esfuerzo de rotura	MPa	18,8	20,4
Alargamiento (de rotura)	%	54	37
Módulo elástico	MPa	1380	1665
Retención de las propiedades de tracción			
Esfuerzo de cedencia	% de retención	98	100
Esfuerzo de rotura	% de retención	84	91
Alargamiento (de rotura)	% de retención	57	66
Módulo elástico	% de retención	99	102
ESCR (aceite de maíz, 10 días 1 % de tensión)			
Propiedades de tracción medidas			
Esfuerzo de cedencia	MPa	13,4	16,0
Esfuerzo de rotura	MPa	16,5	21,3
Alargamiento (de rotura)	%	36	45
Módulo elástico	MPa	1340	1605
Retención de las propiedades de tracción			
Esfuerzo de cedencia	% de retención	94	96
Esfuerzo de rotura	% de retención	74	95
Alargamiento (de rotura)	% de retención	38	80
Módulo elástico	% de retención	96	98

*El Ejemplo 1 no forma parte de la invención y se proporciona solo con fines de información.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
un polímero aromático monovinílico modificado con caucho que incluye
5
i) un 90 por ciento en peso o más de una matriz de polímero aromático monovinílico rígida, basado en el peso total de la composición; y
ii) de 2 a 7,5 por ciento en peso de uno o más polímeros elastoméricos, basado en el peso total de la composición, donde el uno o más polímeros elastoméricos están reticulados de modo que la relación de absorción de luz de
10 Brinkmann sea de 0,5 o más,

donde el polímero aromático monovinílico incluye uno o más monómeros aromáticos monovinílicos, y el polímero aromático monovinílico tiene un peso molecular suficientemente alto para que la retención del alargamiento de rotura después de 10 días en aceite de maíz a 1 % de tensión sea de 15 % o más; y
15
donde el peso molecular del polímero aromático monovinílico se caracteriza por un peso molecular medio ponderado de 200.000 g/mol o más y la distribución de peso molecular del polímero aromático monovinílico se caracteriza por un índice de polidispersidad de 2,7 o más.
- 20 2. La composición de la reivindicación 1, donde el polímero aromático monovinílico tiene un peso molecular medio ponderado de 205.000 g/mol o más, y/o donde el polímero elastomérico está presente como partículas de caucho injertadas y reticuladas dispersadas dentro de la matriz de polímero aromático monovinílico, y/o donde el uno o más monómeros aromáticos monovinílicos incluyen estireno.
- 25 3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el polímero aromático monovinílico modificado con caucho es una combinación en reactor que tiene el uno o más monómeros aromáticos monovinílicos polimerizados en presencia del uno o más polímeros elastoméricos.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la distribución de peso molecular
30 del polímero aromático monovinílico se caracteriza por un índice de polidispersidad de 3,0 o más, y el polímero aromático monovinílico se caracteriza por un peso molecular medio Z de 360.000 g/mol o más.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el polímero aromático monovinílico incluye un 60 por ciento en peso o más de estireno, preferentemente un 95 por ciento en peso o más de estireno,
35 basado en el peso total del polímero aromático monovinílico.
6. La composición de la reivindicación 5, donde la concentración del polímero elastomérico es suficientemente baja para que la composición tenga un módulo de tracción de 1600 MPa o más, preferentemente la concentración de polímero elastomérico es suficientemente baja para que la composición tenga un módulo de
40 tracción de 1700 MPa o más.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la composición incluye más de un 2 por ciento en peso de plastificante, basado en el peso total de la composición.
- 45 8. La composición de la reivindicación 5, donde la composición tiene una relación de absorbancia de luz de 0,5 o más a 0,75 o menos.
9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la concentración del polímero elastomérico es de 4 por ciento en peso a 7,1 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición.
- 50 10. La composición de la reivindicación 9, donde el polímero elastomérico incluye al menos un 75 por ciento en peso de monómero de butadieno basado en el peso total del polímero elastomérico.
11. Una composición que comprende:
55 un polímero aromático monovinílico modificado con caucho que incluye

i) un 90 por ciento en peso o más de una matriz de polímero aromático monovinílico rígida, basado en el peso total de la composición; y
ii) de 2 a 7,5 por ciento en peso de uno o más polímeros elastoméricos, basado en el peso total de la composición,
60 donde el uno o más polímeros elastoméricos están reticulados y tienen un diámetro medio volumétrico de 5 µm a 30

μm; donde el polímero aromático monovinílico incluye uno o más monómeros aromáticos monovinílicos, y el polímero aromático monovinílico tiene un peso molecular suficientemente alto para que la retención del alargamiento de rotura después de 10 días en aceite de maíz a 1 % de tensión sea de 15 % o más; y donde el peso molecular de polímero aromático monovinílico se caracteriza por un peso molecular medio ponderado de 200.000 g/mol o más y la distribución de peso molecular del polímero aromático monovinílico se caracteriza por un índice de polidispersidad de 2,7 o más.

12. Un revestimiento de nevera que incluye una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

10 13. El revestimiento de nevera de la reivindicación 12, donde el revestimiento de nevera se caracteriza por un rendimiento de ESCR determinado por la retención del alargamiento de rotura después de 10 días en aceite de maíz a 1 % de tensión de 15 % o más.

14. Un procedimiento que incluye una etapa de extrusión y/o termoformación de un revestimiento de nevera usando la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.