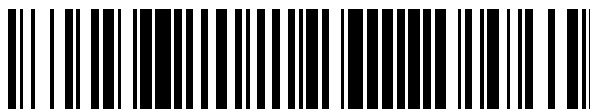


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 457**

51 Int. Cl.:

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 279/04 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2009** **PCT/EP2009/008861**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010** **WO10069515**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009** **E 09771310 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** **EP 2358773**

54 Título: **(Co)polímero aromático de vinilo reforzado con caucho, que tiene un equilibrio óptimo de propiedades físico-mecánicas y un alto brillo**

30 Prioridad:

16.12.2008 IT MI20082224

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

19.01.2021

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**CASALINI, ALESSANDRO;
CHIEZZI, LEONARDO;
ROSSI, ANNA GRAZIA y
SODDU, LUCA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 802 457 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

(Co)polímero aromático de vinilo reforzado con caucho, que tiene un equilibrio óptimo de propiedades físico-mecánicas y un alto brillo

La presente invención se refiere a un (co)polímero aromático de vinilo reforzado con caucho que tiene un equilibrio óptimo de propiedades físico-mecánicas y un alto brillo.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un (co)polímero aromático de vinilo reforzado con un caucho de dieno, que tiene características físico-mecánicas óptimas, tales como la resistencia al impacto, el módulo de tracción, el límite elástico, tensión de tracción final, combinado con un alto brillo.

En la presente descripción y reivindicaciones, los términos caucho y elastómero deben considerarse sinónimos. Toda la información contenida en el presente documento debe considerarse preferida, incluso cuando no se especifica expresamente.

Los (co)polímeros aromáticos de vinilo reforzados con caucho, en particular caucho de dieno, polibutadieno, por ejemplo, representan un grupo bien conocido de polímeros de ingeniería conocidos en el mercado y ampliamente descritos en la bibliografía. Son ejemplos específicos de estos (co)polímeros, por ejemplo, copolímeros de estireno/acrilonitrilo que contienen partículas de polibutadieno, dispersadas en la matriz polimérica, generalmente conocidos como resinas ABS y poliestireno de alto impacto, generalmente conocido como HIPS, que comprende una fase continua de poliestireno en la que se dispersan las partículas de caucho, por ejemplo partículas de polibutadieno.

Se sabe que el brillo superficial de los (co)polímeros aromáticos de vinilo, reforzados con partículas de caucho, puede mejorarse reduciendo la dimensión de las partículas de caucho a valores inferiores a 1 μm . Esta condición se puede obtener aumentando el cizallamiento durante la reacción de polimerización. El cizallamiento simplemente significa la fuerza de fricción impuesta por la agitación de la mezcla. Cuanto mayor sea esta fuerza, menor será el diámetro de las partículas de caucho. Como el cizallamiento está relacionado con el número de revoluciones del agitador del reactor de polimerización, esta característica es un instrumento sobre el cual es posible intervenir dentro de ciertos límites establecidos por la potencia del motor.

Otro parámetro que se puede usar para regular la dimensión de las partículas de caucho dispersadas en la matriz es reducir la viscosidad en solución del caucho de dieno usado en la producción de (co)polímeros aromáticos de vinilo. Como un caucho de dieno, sin embargo, tal como polibutadieno, por ejemplo, para poder manipulado y envasarlo, debe tener una viscosidad suficiente para evitar el fenómeno del "flujo en frío", hasta ahora se había considerado prácticamente imposible producir un (co)polímero aromático de vinilo reforzado, con un alto brillo superficial, usando solo un homopolímero lineal de polibutadieno de baja viscosidad como caucho.

Se conocen ejemplos en la bibliografía en los que se describe la producción de ABS, que tiene propiedades estéticas mejoradas (brillo), en donde se usan cauchos de dieno, tales como polibutadieno, por ejemplo, que se han modificado para reducir la viscosidad en solución y que son adecuados para producir copolímeros de ABS con propiedades estéticas mejoradas. Por ejemplo;

la patente* de EE.UU. 4.421.895 describe el uso de un caucho de dieno que tiene una viscosidad en solución al 5 % en peso de estireno a 25 °C igual o inferior a 80 mPa*s, en la producción de ABS. En particular, el caucho de dieno propuesto en esta patente es un copolímero lineal de bloques de estireno-butadieno. Usando este tipo de caucho, se obtienen partículas de caucho dispersadas en la matriz, que tienen dimensiones menores de 0,7 μm y, en consecuencia, se obtiene un ABS con altas propiedades estéticas (brillo). La mejora en el brillo de la superficie obtenida usando polímeros lineales de bloques de estireno-butadieno, sin embargo, se logra en detrimento de otras características físico-mecánicas, en particular, la resistencia al impacto. Para mejorar esta última propiedad manteniendo el brillo de la superficie sustancialmente sin cambios, la patente de EE. UU. 4,524,180 describe la producción de ABS con el uso de una mezcla de caucho de dieno (polibutadieno) y un copolímero lineal de bloques de estireno-butadieno que tiene una baja viscosidad, cuando se mide en solución al 5 % en peso en estireno a 25 °C;

- Los documentos US 4.587.294 y 4.639.494 y la patente europea 277.687 describen el uso de cauchos en forma de estrella o radiales, con baja viscosidad, cuando se mide en solución al 5 % en peso en estireno a 25 °C, para producir ABS con un brillo superficial mejorado. Los cauchos radiales o en forma de estrella se producen mediante técnicas de síntesis bien conocidas, utilizando alcoholes de litio como iniciadores de la polimerización aniónica de butadieno, produciendo en primer lugar el polímero lineal con extremos de cadena activos, que llevan una carga negativa y Li^+ como contraión y añadiendo después un agente de acoplamiento, tal como tetracloruro de silicio, por ejemplo, capaz de reaccionar con dichos extremos de cadena y unir varias cadenas de polímeros al átomo de silicio. Los cauchos radiales o en forma de estrella permiten obtener copolímeros con un brillo mejorado, con respecto a otros cauchos basados en dieno conocidos, que tienen las mismas características físico-mecánicas, pero tienen el inconveniente de requerir un proceso más complejo para su producción.

El solicitante ha descubierto ahora, sorprendentemente, que es posible producir (co)polímeros aromáticos de vinilo que tienen un brillo mejorado, con las mismas características físico-mecánicas, utilizando un caucho de dieno como

elastómero de refuerzo. Al usar cauchos de dieno lineales que tienen una viscosidad (medida en solución al 5 % en peso en estireno) igual (o incluso mayor) que la de los copolímeros de bloques de polibutadieno-poliestireno o cauchos radiales, es decir, cauchos de dieno estructurados como se describe a continuación, se obtienen partículas de caucho dispersadas, de hecho, con dimensiones más pequeñas y, por lo tanto, polímeros finales con propiedades estéticas mejoradas, que tienen las mismas propiedades mecánicas.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un (co)polímero aromático de vinilo reforzado con caucho que comprende una matriz polimérica y una fase de caucho que consiste en un caucho de dieno dispersado y/o injertado en la matriz polimérica, en donde dicha fase de caucho se selecciona de al menos uno de los siguientes:

- (i) un caucho de dieno lineal con una viscosidad en solución inferior a 70 cPs, preferentemente entre 40 y 60 cPs;
- (iii) un caucho de dieno de tres cadenas, con una viscosidad en solución inferior a 70 cPs, preferentemente entre 40 y 60 cPs, es decir, un caucho de dieno lineal acoplado con un agente trifuncional (un ejemplo no limitante es triclorosilano de metilo con una relación Si:Li de 1:3);
- (iv) una mezcla de cauchos de dieno lineal (i) y cauchos de dieno radial (v) en una relación máxima entre ellos (i)/(v) que varía de 99,5/0,5 a 85/15;

en donde el caucho de dieno en la fase de caucho (i), (iii) y (iv) es un polibutadieno que tiene:

- una viscosidad en solución comprendida entre 40 y 70 cPs, medida de acuerdo con la descripción en una solución del mismo al 5 % en peso en estireno a 25 °C;
- un contenido de 1,2-vinilo comprendido entre 5 y 35 % en peso; y
- un contenido de 1,4-cis comprendido entre 20 y 85 % en peso.

Los cauchos de dieno radiales (v) pueden ser cauchos radiales comerciales de polibutadieno.

El caucho de dieno (i), (iii) o (iv) utilizados en el (co)polímero aromático de vinilo objeto de la presente invención, puede ser natural o sintético.

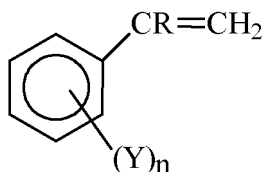
Se prefiere particularmente el polibutadieno que tiene:

- una viscosidad en solución entre 40 y 60 cPs, medida en una solución del mismo al 5 % en peso en estireno a 25 °C;
- un contenido de 1,2-vinilo que varía de 7 a 14 % en peso;
- un contenido de 1,4-cis entre 25 y 45 % en peso; y

Este tipo de polibutadieno se obtiene por polimerización aniónica de butadieno en una solución de disolventes alifáticos o cicloalifáticos o una mezcla de los mismos, con el uso de iniciadores de litio-alquilo. La polimerización puede llevarse a cabo en reactores discontinuos o reactores continuos; en reactores discontinuos, el iniciador, normalmente compuesto de butil litio primario o secundario, se añade a la mezcla de reacción que consiste en el disolvente y el monómero cargados en una cantidad tal que la cantidad de sólidos totales al final de la polimerización no sea superior al 20 % en peso; Los expertos en el campo saben que dicha reacción puede llevarse a cabo en presencia de bases de Lewis en una cantidad mayor o menor dependiendo del contenido de vinilo o unidades 1,2 que estén presentes en la cadena polimérica. Los éteres se encuentran entre las bases de Lewis más utilizadas, tetrahidrofurano en particular, que ya en una cantidad de 100 ppm con respecto al disolvente es capaz de acelerar considerablemente la reacción, mantener el contenido de la unidad de vinilo a niveles del <12 %; con mayores cantidades de THF, la microestructura se modifica progresivamente hasta contenidos de unidades de vinilo superiores al 40 % para cantidades de THF iguales a 5.000 ppm. Altas cantidades de unidades de vinilo, sin embargo, no son necesarias si no son perjudiciales para el uso de polibutadieno en el campo de la modificación de materiales plásticos; es preferible que el contenido de estas unidades no supere el valor del 15 % incluso si, para una mayor eficiencia del injerto, es posible utilizar polibutadieno con un mayor contenido de unidades 1,2. Los expertos en la materia también saben que las reacciones llevadas a cabo en ausencia de éteres o aminas terciarias son lo suficientemente rápidas como para garantizar la polimerización completa del monómero en tiempos no superiores a 1 hora, con temperaturas finales no superiores a 120 °C y, en cualquier caso, controladas por la temperatura inicial de la mezcla de reacción que no puede ser inferior a 35-40 °C para evitar una reacción de inicio insuficientemente rápida e incompatible con los ciclos de producción normales. El reactor puede estar equipado con camisas de enfriamiento, sin embargo, estas no son particularmente eficientes como resultado de la relación superficie/volumen desfavorable típica de reactores industriales cuyo volumen nunca es menor que 20 m³; se obtiene un control de temperatura más eficiente por medio de una evaporación parcial del disolvente que se condensa y posteriormente se alimenta al reactor de reacción; este tipo de reactor, llamado "reactor de ebullición" es bastante eficiente para el control de la temperatura de reacción y, en el estado de la técnica, representa la mejor manera de limitar de manera efectiva el aumento natural de la temperatura debido al calor de la polimerización de butadieno. La realización de la polimerización en reactores discontinuos provoca la formación de un polímero que, antes de una posible adición de un agente de acoplamiento, tiene una distribución de peso molecular monomodal, en donde la relación entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) es muy cercana a 1 y normalmente está entre 1 y 1,2. Llevar a cabo la polimerización en un reactor continuo, del tipo CSTR, o en varios reactores en continuo del tipo CSTR dispuestos en serie, por el contrario, provoca

la formación de un polímero con una distribución de peso molecular monomodal en el cual la relación Mw/Mn está entre 1,8 y 2,5, el polímero, en ambos casos, al final de la polimerización, es lineal y tiene extremos de cadena que todavía están activos. Estos extremos de cadena consisten en la especie de polibutadieno-litio. La posible adición de un agente protógeno (un alcohol, por ejemplo) o un derivado de halo de silicio en donde la relación entre el halógeno y el silicio es igual a 1 (un ejemplo no limitativo es trimetilclorosilano TMCS) provoca la terminación del extremo de la cadena de butadieno-litio y mantiene la macroestructura lineal de la molécula. La adición de una sustancia polifuncional capaz de reaccionar con los extremos de la cadena activa, por otro lado, provoca la formación de una macroestructura ramificada caracterizada por que tiene un nodo del cual parten varias ramificaciones que tienen la misma funcionalidad que la sustancia polifuncional utilizada. Como un ejemplo no limitante, el uso de tetracloruro de silicio es conocido por los expertos en el campo, que, cuando se añade al entorno de reacción en una relación Si:Li = 1:4, provoca la formación de un polímero radial que, si el polímero se ha preparado en un reactor discontinuo, tiene las cuatro ramificaciones con la misma longitud, mientras que en el caso de un polímero preparado en continuo, las cuatro ramificaciones son diferentes. Si, por otro lado, la relación Si:Li es inferior a 1:4, se obtienen estructuras parcialmente radiales (ii). Si se usa un compuesto de silicio trifuncional como agente de acoplamiento (un ejemplo no limitante es metil tricloro-silano), se obtienen cauchos de tres cadenas (iii). El proceso de producción normal de polibutadieno comprende posteriormente, después de la adición de un par de antioxidantes que consisten en un antioxidante primario del tipo fenólico y un antioxidante secundario, típicamente un compuesto orgánico de fósforo trivalente, efectuándose la eliminación del disolvente mediante la acción combinada de agua y vapor en recipientes agitados. Esto produce una suspensión de gránulos de caucho en agua desde la cual, después de vaciar las redes, el caucho se envía a una sección de secado que consiste en dos extrusoras mecánicas. En la primera extrusora (de expulsión) se lleva a cabo una operación de compresión, que elimina la mayor parte del agua que se drena a través de las ranuras laterales de la extrusora, mientras que el secado completo se realiza en una segunda extrusora (de expansión) en la que el caucho sometido a acción mecánica se calienta a una temperatura de 160-180 °C. Parte del vapor se elimina desde una abertura (purga) situada al final de la extrusora, mientras que una parte se elimina en la salida del cabezal. Los gránulos de caucho se envían con cintas u otros medios de transporte a una envasadora, donde se envasan. La naturaleza del polibutadieno (caucho insaturado) requiere un control estricto de las condiciones de acabado, como los expertos en el campo son conscientes de las complicaciones derivadas de la formación de grumos de sustancias insolubles (geles) que normalmente se forman en el área de acabado, en particular en la expansora. Estos geles causan un deterioro en la calidad del caucho destinado al uso en el campo de la modificación de materiales plásticos por la formación de defectos superficiales sustanciales. Por lo tanto, se debe prestar mucha atención al definir las condiciones de acabado del polibutadieno con la consiguiente necesidad de efectuar numerosos análisis para el control del proceso y del producto.

La matriz polimérica de los (co)polímeros reforzados con caucho de la presente invención puede ser un (co)polímero derivado de uno o más monómeros aromáticos de vinilo o un (co)polímero derivado de uno o más monómeros aromáticos de vinilo y uno o más comonómeros, por ejemplo comonómeros acrílicos. El término monómero aromático de vinilo, como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, comprende compuestos etilénicamente insaturados que tienen la fórmula general



(I)

en donde R representa hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, n es cero o un número entero que varía de 1 a 5 e Y representa un halógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo que tienen la fórmula general anterior son: estireno, α -metil estireno, metil estireno, etil estireno, butil estireno, dimetil estireno, mono-, di-, tri-, tetra y pentacloroestireno, bromo-estireno, metoxi-estireno, acetoxi-estireno, etc. Los monómeros aromáticos de vinilo preferidos son estireno y/o α -metil estireno.

Los monómeros aromáticos de vinilo que tienen la fórmula general (I) se pueden usar solos o en una mezcla de hasta 50 % en peso con otros monómeros copolimerizables. Son ejemplos de estos monómeros ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C₁-C₄ de ácido (met)acrílico tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, tales como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinil benceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo y metacrilato de metilo. Las cantidades de monómero aromático de vinilo y monómero acrílico usadas para la producción del copolímero varían en relación con las propiedades fisico-mecánicas deseadas en el copolímero aromático de vinilo reforzado con caucho final. La cantidad de monómero acrílico generalmente varía de 5 a 45 % en peso, preferentemente de 15 a 35 % en peso y, de forma correspondiente, la cantidad de monómero aromático de vinilo varía de 95 a 55 % en peso, preferentemente de 85 a 65 % en peso, basado en el peso total del copolímero de monómero aromático de vinilo-monómero acrílico. La cantidad de caucho de dieno (i), (ii), (iii) o (iv) en el (co)polímero reforzado con caucho generalmente varía de 4 a 30 % en peso, preferentemente de 6 a 25 % en peso, con respecto al peso del (co)polímero.

El (copolímero) reforzado con caucho objeto de la presente invención puede prepararse por medio de cualquier técnica convencional utilizada para producir copolímeros reticulados de alto impacto, tal como polimerización en masa, polimerización en solución, emulsión y suspensión en masa. Las muestras obtenidas del (co)polímero objeto de la presente invención tienen un brillo a 60° superior a 85.

Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización, que de ninguna manera debe considerarse como de naturaleza limitativa.

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

1. Determinación de la viscosidad en solución de estireno

El método incluye la preparación de una solución de polibutadieno en estireno al 5 % en peso y la medición posterior de la viscosidad a 25 °C utilizando un tubo capilar Cannon Fenske cuya dimensión debe seleccionarse para evitar que el tiempo de elución a través del capilar sea demasiado corto o demasiado largo. En el caso de los polímeros examinados, se usa el modelo 300, válido dentro del intervalo de 50-250 cP.

2. Determinación del peso molecular promedio de la matriz de SAN.

La determinación del peso molecular promedio de la matriz SAN se realizó en un equipo cromatográfico que consiste en: un sistema desgasificador, bomba, inyector: WATERS Alliance 2695, conjunto de columnas de Phenogel (300x7,6 mm) de 5 micrómetros, porosidad 106, 105, 104, 103 Angstrom, un detector de índice de refracción diferencial Waters 410, detector UV Waters 2487, software de análisis cromatográfico: Millenium 32 versión 3.2 (Waters).

3. Determinación de la morfología de la fase de caucho dispersada en ABS

Las dimensiones y la morfología de la fase de caucho dispersada en la matriz de SAN se determinaron mediante T.E.M. (Microscopía Electrónica de Transmisión), F. Lenz, A. Wiss - Mikroskopie 63, 1956, página 56. La morfología de las partículas de caucho se determinó mediante inspección visual de las microfotografías y la caracterización de las diversas estructuras se realizó de conformidad con la clasificación descrita en "Teilchenbildung bei der Herstellung von Kautschukmodifiziertem Polystyrol" de Adolf Echte 58/89 (1977), página 175-198, y en el documento EP 716.664. Para el cálculo del parámetro estadístico diámetro volumétrico promedio de las partículas, DV, se aplicó la siguiente fórmula:

$$D_v = \frac{\sum_i N_i D_i^4}{\sum_i N_i D_i^3}$$

en donde D_i representa el diámetro de la partícula i -ésima, mientras que para el cálculo del porcentaje de partículas del tipo "núcleo-carcasa" o con una estructura "mixta" (laberinto o cerebro) se utilizó el método estereológico, descrito en C. Maestrini et al. Journal of Material Science, Vol. 27, 1992, página 5994. El análisis TEM se llevó a cabo en un microscopio electrónico de transmisión Philips CM120.

4. Otras caracterizaciones

* La concentración del monómero de estireno residual y el acrilonitrilo y otras sustancias orgánicas volátiles se determinó mediante cromatografía de gases;

* La concentración de polibutadieno en el ABS se determinó por valoración yodométrica de conformidad con el método de Wijs, Berichte, 1898, Vol. 31, página 750;

* El contenido de la fase de gel (después de la reticulación térmica del caucho) y el índice de hinchamiento (sin reticulación térmica del caucho) se determinaron mediante el ensayo de Ruffing descrito en la patente estadounidense US 4.214.056;

* El índice de fluidez (MFI) se midió de conformidad con el método convencional ASTM D 1238 a 200 °C bajo un peso de 5 kg;

* El valor de Izod con muesca (en muestras moldeadas por inyección) se determinó de conformidad con el método convencional ISO 180/1A - ISO 179 (valores expresados como kJ/m²). Otro parámetro relacionado con la resistencia al impacto de los materiales está representado por la caída de bola, determinada de conformidad con el método convencional ISO 6603/2 en muestras de dos espesores diferentes (2 mm y 3 mm).

* La resistencia a la tracción (límite elástico, alargamiento al límite elástico, tensión a rotura, alargamiento a rotura, módulo de tracción) y las propiedades de resistencia a la flexión (tensión máxima, módulo elástico) se midieron en muestras moldeadas por inyección de conformidad con los métodos convencionales ISO 527, ISO 178 y se expresó como MPa, con la excepción del alargamiento al límite elástico y el alargamiento a la rotura que se expresan como

porcentajes.

* El brillo del material se determinó de conformidad con el método convencional ASTM D 523 a dos ángulos de lectura (20 y 60 °C) usando un medidor de brillo Dr. Lange. La medición se realizó en muestras de tres pasos obtenidas por moldeo por inyección con mediciones del área de lectura igual a: 95 mm x 75 mm x 3 mm. Las condiciones de moldeo de las muestras de ensayo fueron las siguientes: temperatura de la masa fundida 220 °C y temperatura del molde 35 °C.

Ejemplo 1

- 10 3,6 kg de polibutadieno lineal (i), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 44 cPs, 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).
- 15 La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.
- 20 Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.
- 25 La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (comparativo)

- 30 3,6 kg de polibutadieno parcialmente radial (ii) (con un contenido de grupos terminales ramificados del 10 % en peso), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 45 cPs, 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).
- 35 La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.
- 40 Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.
- 45 La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 3

- 50 3,6 kg de polibutadieno de tres brazos (iii), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 42 cPs, 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).
- 55 La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.
- 60 Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.
- 65 La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se

granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 4

5 3,4 kg de polibutadieno lineal (I), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 44 cPs, 0,2 kg de polibutadieno radial, que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 209 cPs, formando una mezcla (iv), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 59 cPs, 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).

La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.

Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.

La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 5

3,2 kg de polibutadieno lineal (i), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 44 cPs, 0,4 kg de polibutadieno radial, que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 209 cPs, formando una mezcla (iv), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 65 cPs, 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).

La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.

Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.

La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo de referencia 6

3,6 kg de polibutadieno SOL B 183 (polibutadieno modificado que contiene 10 % en peso de estireno, producido por Polimeri Europa) (viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 30 cPs), 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).

La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.

Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.

La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 7 (comparativo)

- 5 3,6 kg de polibutadieno INTENE P30 (polibutadieno en estrella de cuatro brazos, producido por Polimeri Europa) (viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 45 cPs), 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).
- 10 La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.
- 15 Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.
- 20 La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 8 (comparativo)

- 25 3,6 kg de polibutadieno parcialmente radial (II) (con un contenido de grupos terminales ramificados del 25 % en peso), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 65 cPs, 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).
- 30 La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.
- 35 Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.
- 40 La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 9 (comparativo)

- 45 2,7 kg de polibutadieno lineal (i), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 44 cPs, 0,9 kg de polibutadieno radial, que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 209 cPs, formando una mezcla (IV), que tiene una viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 85 cPs, 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).
- 50 La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.
- 55 Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.
- 60 La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.
- 65

Ejemplo 10 (comparativo)

5 3,6 kg de polibutadieno INTENE 40 (polibutadieno lineal, producido por Polimeri Europa) (viscosidad en solución al 5 % en estireno (SM) = 95 cPs), 20 g de antioxidante ANOX PP 18 en 21,8 kg de monómero de estireno y 7,6 kg de etilbenceno, se disuelven en un autoclave de tipo discontinuo de 60 litros, equipado con un regulador de temperatura y un sistema de agitación, se agitan durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 12,4 g de iniciador 1,1-di (terbutilperoxi)ciclohexano (Tx22E50).

10 La solución así obtenida se alimenta, después de mezclarla con exposición a calor (a una temperatura de 60 °C) con una alimentación de acrilonitrilo (relación en peso solución/acrilonitrilo 82,5/17,5), a un primer reactor PFR equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 112 °C a 120 °C, donde la prepolimerización se efectúa con injerto e inversión de fase.

15 Se añaden 48 g del agente de transferencia n-dodecilmercaptano (NDM) a la mezcla, dejando el primer reactor que luego se transfiere a un segundo reactor PFR también equipado con un agitador y un sistema de regulación de temperatura, con un perfil térmico del reactor que aumenta de 150 °C a 165 °C.

La mezcla obtenida se alimenta a un desvolatilizador que funciona al vacío a una temperatura de 235 °C para reticular el caucho y eliminar los monómeros y el disolvente sin reaccionar del polímero. El polímero fundido así obtenido se granula para obtener el producto final cuyas características se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2 (comparativo)	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
	Características de PBDE				
Tipo de caucho	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(iv)
Viscosidad del caucho [cps]	44	45	42	59	65
	Características de ABS				
Caucho en el polímero final [%]	11,9	12,1	11,8	11,9	12,1
Acilonitrilo unido [%]	19,0	19,1	19,2	19,1	19,1
GPC ABS (Dalton)	130.000	129.500	130.100	129.700	130.400
Mw/Mn	2,67	2,71	2,69	2,74	2,70
Índice de hinchamiento	10,5	10,4	10,9	11,0	11,0
Gel reticulado [%]	21,9	22,1	22,0	22,1	22,5
Partícula Num. Diám. $D [4.3] [\mu\text{m}]$	0,51	0,54	0,54	0,55	0,60
Brillo 20°	70	60	60	60	59
Brillo 60°	95	92	91	91	89
Índice de fusión [200 °C-5 kg]	15,1	15,5	14,8	14,1	14,2
Vicat ISO 306 [5 kg-50 °C/h]	103,0	103,2	102,9	103,1	103,1
Izod ISO 23 °C [kJ/m ²]	15,8	15,5	15,9	16,2	16,0
Charpy 23 °C [kJ/m ²]	15,5	15,1	15,7	15,5	15,3
	Tracción ISO 527				
Tensión a rotura [MPa]	46,9	47,5	47,0	46,8	46,5
Tensión de tracción [MPa]	34,2	33,0	33,5	33,4	33,8
Alargamiento a rotura (%)	15,5	16,4	16,0	15,9	16,2
Módulo de tracción [MPa]	2360	2370	2310	2320	2290
	Propiedades de flexión ISO 178				
Tensión máxima [MPa]	74,6	74,4	74,1	73,9	72,9
Módulo de tracción [MPa]	2340	2250	2280	2210	2270
	Peso que cae				
Energía total de muestras de ensayo de 2 mm [J]	18,6	19,1	20,1	19,8	20,2
Energía total de muestras de ensayo de 3 mm [J]	34,9	35,6	35,5	34,2	35,4

(continuación)

	Ejemplo 6 (Referencia)	Ejemplo 7 (Comparativo)	Ejemplo 8 (Comparativo)	Ejemplo 9 (Comparativo)	Ejemplo 10 (Comparativo)
			Características de PBDE		
Tipo de caucho	SOL B 183	INTENE P30	(II)	(IV)	INTENE 40
Viscosidad del caucho [cps]	30	45	65	85	95
			Características de ABS		
Caucho en el polímero final [%]	12,6	12,5	12,1	12,7	11,8
Acrlonitrilo unido [%]	19,2	19,0	19,3	19,2	19,1
GPC ABS (Dalton)	130600	129700	130800	130000	129800
Mw/Mn	2,78	2,81	2,68	2,65	2,71
Índice de hinchamiento	10,9	10,5	11,1	10,8	10,4
Gel reticulado [%]	22,4	26,0	24,1	25,1	32,2
Partícula Num. Diám. D [4,3] [µm]	0,6	0,95	0,84	0,90	1,8
Brillo 20°	59	30	41	37	25
Brillo 60°	89	68	80	75	51
Índice de fusión [200 °C-5 kg]	13,4	12,1	12,8	12,3	11,8
Vicat ISO 306 [5 kg-50 °C/h]	102,7	102,4	102,9	102,1	102,9
Izod ISO 23 °C [kJ/m²]	16,1	18,0	17,0	16,4	12,1
Charpy 23 °C [kJ/m²]	15,3	17,4	16,8	16,0	11,8
			Tracción ISO 527		
Tensión a rotura [MPa]	46,2	45,0	44,2	45,1	44,2
Tensión de tracción [MPa]	33,9	32,2	31,8	32,0	31,0
Alargamiento a rotura (%)	16,1	33,0	34,1	32,5	32,1
Módulo de tracción [MPa]	2250	2180	2100	2100	2120
			Propiedades de flexión ISO 178		
Tensión máxima [MPa]	72,5	71,2	70,5	73,0	71,1
Módulo de tracción [MPa]	2190	2120	2100	2090	2110
			Peso que cae		
Energía total de muestras de ensayo de 2 mm [J]	20	32	30	31	31
Energía total de muestras de ensayo de 3 mm [J]	35,1	67	64	69	65

REIVINDICACIONES

- 5 1. (Co)polímero aromático de vinilo reforzado con caucho que comprende una matriz polimérica y una fase de caucho de un caucho de dieno dispersado y/o injertado en la matriz polimérica en donde dicha fase de caucho se selecciona entre al menos uno de:

 (i) un caucho de dieno lineal;
 (iii) un caucho de dieno de tres ramificaciones, que es un caucho de dieno lineal acoplado con un agente trifuncional;
10 (iv) una mezcla de cauchos de dieno lineales (i) y cauchos de dieno radiales (v) con una relación máxima entre sí (i)/(v) comprendida entre 99,5/0,5 y 85/15,

 en donde el caucho de dieno en la fase de caucho (i), (iii) y (iv) es un polibutadieno que tiene:

15 una viscosidad en solución comprendida entre 40 y 70 cPs, medida de acuerdo con la descripción en una solución del mismo al 5 % en peso en estireno a 25 °C;
 un contenido de 1,2-vinilo comprendido entre 5 y 35 % en peso; y
 un contenido de 1,4-cis comprendido entre 20 y 85 % en peso.

20 2. (Co)polímero aromático de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el caucho de dieno en la fase de caucho (i), (iii) y (iv) es polibutadieno que tiene:

 una viscosidad en solución comprendida entre 40 y 60 cPs, medida de acuerdo con la descripción en una solución del mismo al 5 % en peso en estireno a 25 °C;
25 un contenido de 1,2-vinilo comprendido entre 7 y 14 % en peso;
 un contenido de 1,4-cis comprendido entre 25 y 45 % en peso.

3. Copolímero aromático de vinilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una cantidad de comonomero acrílico que varía de 5 a 45 % en peso.

30 4. (Co)polímero aromático de vinilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de caucho de dieno (i), (iii) o (iv) está comprendida entre 4 y 30 % en peso.

5. Proceso para la preparación del (co)polímero aromático de vinilo reforzado con caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende polimerizar por medio de polimerización en masa, solución, emulsión y suspensión en masa al menos un monómero aromático de vinilo en presencia de al menos un caucho elegido de (i), (iii) y (iv).

35 6. Uso del (co)polímero aromático de vinilo reforzado con caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para preparar cuerpos formados con un brillo a 60° por encima de 85, medido de acuerdo con la descripción.

40