

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION
PCT

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO CAMISA INTERIOR DE FRIGORÍFICO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY

DOMICILIO SENEFFE (Feluy). BELGICA

74. APODERADO JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

22. BOGOTA, D.C., _____

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-111921-00000-0000

FORMULARIO ÚNICO DE:
PC

Fecha: 2011-08-31 16:42:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

1

ENTRADA EN FASE NACIONAL

2

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I

☐ Capítulo II

3 CITANTE
(71)

Nombre: TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY

Dirección: Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe (Feluy), BELGICA

Nacionalidad o domicilio: SENEFFE (Feluy), BELGICA

Lugar de Constitución: SENEFFE (Feluy), BELGICA

Teléfono: Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual: _____

Número:

4

REPRESENTANTE
O APODERADO

5

Nombre: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

Dirección: Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202
BOGOTA D.C., COLOMBIA

Teléfono: 2444096 Fax: 2442496

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cuál

Número: 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.
BOGOTA

6

INVENTOR (ES)
(72)

7

Nombre:

Dirección: VER HOJA ANEXA

Nacionalidad o Domicilio:

8

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP10/052984

Fecha: 09 - 03 - 10

Publicación Internacional No. WO/2010/103007 A1

Fecha: 16 - 09 - 10

9

Título (54):

CAMISA INTERIOR DE FRIGORÍFICO

Clasificación Internacional (51) _____

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐

EP

10/03/2009

09154704.2

Comprobante de pago No.

Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

INVENTORES

- 1) **DUC, Michel**
Rue des Véroniques 2,
F-64000 Pau, FRANCIA
Nacionalidad: Francesa
- 2) **NEELEN, Jan**
23 rue des Ecoles,
F-64230 Arbus, FRANCIA
Nacionalidad: Belga
- 3) **O'NEILL, Mark**
10 Allée des Genêts,
F-64230 Sauvagnon, FRANCIA
Nacionalidad: Británica

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPER).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12X12 cm.
- ☐ De ser el caso, información de otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas total o parcialmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional, Nuevas Reivindicaciones
- ☐ Otros: Informe de Búsqueda de Antecedentes Internacional junto con la traducción
- ☒ Publicación Internacional No. WO/2010/103007 A1

FIGURA CARACTERISTICA

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

FIRMA:

C.C. 19.270.955 Bogotá T.P. 43.308 C.S.J.

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
B-7181 Seneffe (Feluy)
BELGIQUE

Date of mailing (day/month/year) 16 April 2010 (16.04.2010)	
Applicant's or agent's file reference F-1177-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2010/052984	International filing date (day/month/year) 09 March 2010 (09.03.2010)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 10 March 2009 (10.03.2009)
Applicant TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
10 March 2009 (10.03.2009)	09154704.2	EP	08 April 2010 (08.04.2010)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail PT06.PCT@WIPO.INT Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (October 2005)

1/EPGGQ0MV0

CAMISA INTERIOR DE FRIGORÍFICO

La presente invención se refiere a una camisa interior de frigorífico fabricada a partir de una composición de polímero monovinilaromático modificado de caucho tal como, a modo de ejemplo, un ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o un HiPS (poliestireno de alto impacto). "Frigorífico" debe entenderse en la presente invención como (i) un aparato que tiene un compartimiento de aproximadamente 4 °C y un compartimiento de -18 °C o incluso a una temperatura tan baja como aproximadamente -30 °C o como (ii) un aparato (congelador) que tiene uno o más compartimientos a -18 °C o incluso a una temperatura tan baja como aproximadamente -30 °C.

Antecedentes de la invención

La camisa del frigorífico se encuentra en contacto por un lado con el interior del frigorífico de la parte de los alimentos y por el otro lado con la espuma aislante. Dicha espuma de aislamiento, normalmente espuma de poliuretano, está fabricada a partir con un agente de soplado que puede provocar la ruptura por esfuerzo ambiental (ESCR) de la camisa. ESCR es la formación de grietas en un material provocada por la resistencia a la tracción relativamente baja y por las condiciones ambientales. El agente de soplado puede provocar la formación de vesículas en la camisa, grietas dañinas, grietas minúsculas (microfisuración) y pérdida de las propiedades de impacto (fisuración caústica), así como también blanqueo por esfuerzo y/o solución. Las siguientes técnicas anteriores se refieren a este aspecto.

La patente de EE.UU. 5.221.136 divulga un frigorífico que comprende una camisa de ABS o HiPS, pero dicha camisa comprende una capa de barrera

sobre la cara lateral de la espuma de poliuretano. La capa de barrera comprende un polímero o copolímero de etileno o propileno que contiene de 0 a 40 % en peso de un caucho de copolímero de bloques.

La patente de EE.UU. 5.834.126 es similar a la anterior pero la
5 composición de la capa de barrera resistente a la acción de los agentes de soplado de espuma de poliuretano presenta una cantidad eficaz de polietileno modificado con un compuesto tal como anhídrido maleico, ácido maleico, derivados de anhídrido maleico, derivados de ácido maleico o sus mezclas y una cantidad eficaz de un caucho. La composición de la capa de barrera puede
10 contener polietileno, polipropileno, polibutileno o sus co-polímeros.

Otras técnicas anteriores tratan sobre polímeros monovinilaromáticos modificados de caucho que resultan de interés en muchas aplicaciones que incluyen frigoríficos pero que no específicas de frigoríficos.

La patente de EE.UU. 6.706.814 divulga un polímero aromático de
15 monovinilideno modificado de caucho que comprende:

- a) una matriz de polímero aromático de monovinilideno; y
- b) partículas de caucho dispersas en ella, que se caracterizan por que las partículas de caucho se producen a partir de un caucho de dieno que tiene una estructura esencialmente lineal que contiene menos que una
20 rama de cadena larga por cada 10.000 átomos de carbono en la cadena principal del polímero con una viscosidad en solución de 5 cPoise a 1.000 cPoise y un viscosidad de Mooney de 5 a 120.

Las partículas de caucho se encuentran dispersas en forma de partículas pequeñas y grandes, en las que el diámetro medio de partículas en volumen de
25 las partículas pequeñas es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2

micrómetros y el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas grandes es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 micrómetros. Se describen muchas aplicaciones que incluyen frigoríficos y congeladores.

La patente de EE.UU. 6.545.090 describe un polímero aromático de monovinilideno modificado de caucho que comprende:

- a) una matriz de polímero aromático de monovinilideno;
- b) partículas de caucho dispersas en la misma, que se caracterizan por que las partículas de caucho se producen a partir de un caucho de dieno que presenta I) un componente de peso molecular elevado y II) un componente de bajo peso molecular; presentando el componente de alto peso molecular un peso molecular ponderado medio de al menos dos veces y media mayor que el peso molecular ponderado medio del componente de bajo peso molecular y comprendiendo el componente de bajo peso molecular de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 % en peso del contenido total de caucho, en el que ambos componentes I y II presenta un contenido 1,4 cis mayor que 70 % y III) el caucho se injerta usando un iniciador químico que favorece el injertado, con el polímero aromático de monovinilideno hasta un extremo en el que la cantidad de caucho injertado es de al menos 30 % del caucho total en la inversión de fase.

Las partículas de caucho se encuentran dispersas en forma de partículas pequeñas y grandes, en las que el diámetro medio de partículas en volumen de partículas pequeñas es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 micrómetros y el diámetro medio de partícula en volumen de las partículas grandes es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 micrómetros y las partículas de caucho pequeñas son de 20 a 80 % en peso del caucho total. Se

describen muchas aplicaciones que incluyen frigoríficos y congeladores.

La patente de EE.UU. 6.441.090 describe un polímero aromático de monovinilideno modificado de caucho que tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal que comprende:

- 5 a) partículas de caucho de un caucho de baja viscosidad ramificado o en forma de estrella que tiene un tamaño de partícula medio en volumen de 0,1 a 2 μm , y una morfología celular o de cubierta de núcleo o su mezcla, y
- b) partículas de caucho de un caucho de baja viscosidad ramificado o en forma de estrella, caucho lineal de dieno o caucho de co-polímero de
- 10 bloques que tiene un tamaño medio de partícula en volumen de 0,5 a 10 μm ,
 que se caracteriza por que las partículas de caucho de b) son más densas que las partículas de caucho de a), que tienen un contenido de polímero aromático de monovinilideno ocluido más pequeño que las partículas de a), en el que las partículas de a) son de 50 a 99 % en peso del contenido
- 15 total de caucho dieno. Estas composiciones bimodales reforzadas de caucho se describen como útiles en una amplia variedad de aplicaciones tales como productos electrónicos para consumidores, pequeñas aplicaciones domésticas, juguetes y muebles. Estos polímeros también resultan útiles en aplicaciones de extrusión tales como en la preparación de una capa de brillo usando técnicas
- 20 de co-extrusión para camisas de frigoríficos.

La patente de EE.UU. 7.115.684 describe una composición polimérica de caucho modificado polimerizada que comprende: una fase de matriz continua que comprende un polímero de un monómero aromático de monovinilideno y, de manera opcional, un monómero de nitrilo insaturado etilénicamente, y

25 partículas de caucho discretas dispersar en dicha matriz, estando dichas

partículas de caucho producidas a partir de un componente de caucho que comprende de 5 a 100 % en peso de un caucho de dieno funcionalizado que tiene al menos un grupo funcional por molécula de caucho capaz de permitir la polimerización controlada por radicales;

5 en la que la composición se caracteriza además por:

a) un tamaño medio en volumen de partícula de caucho de aproximadamente 0,15 a 0,35 micrómetros,

b) un volumen total de fase de caucho de entre 12 y 45 %, basado en el volumen total de la combinación de la fase de la matriz y las partículas de
10 caucho;

c) un volumen parcial de fase de caucho entre 2 y 20 % que se caracteriza por partículas de caucho que presentan un tamaño medio de partícula en volumen mayor que 0,40 micrómetros; y

d) una fracción de caucho reticulado de al menos 85 % en peso,
15 basado en el peso total de las partículas de caucho.

Estos polímeros modificados de caucho se pueden usar en una variedad de aplicaciones que incluyen moldeado y termo-conformado de camisas para frigorífico, aplicaciones domésticas, juguetes, aplicaciones para automoción y muebles.

20 Otro problema técnico es la resistencia a la microfisuración por esfuerzo ambiental del material plástico inducida por las variaciones agudas de temperatura localizadas y/o la presencia de grasas y aceites en los alimentos o cualquier agente químico agresivo que pueda entrar en contacto con el material plástico.

25 Se propone proporcionar una estructura de lámina de plástico

termoconformada en el interior de la camisa del frigorífico que sea resistente al ataque químico.

Es un objeto de la invención proporcionar una camisa con aplicación en refrigeración fabricada a partir de un material de lámina plástica, termoconformable que exhibe resistencia al ataque químico, por ejemplo, formación de vesículas, agrietamiento, microfisuración, como se ha mencionado anteriormente, por medio de agentes de poliuretano.

Es un objeto de la invención proporcionar una camisa con aplicación en refrigeración fabricada de un material de lámina plástica, termoconformable que retiene un elevado nivel de tenacidad (propiedades de impacto) y resistencia (propiedades de tracción), incluso a bajas temperaturas (-20 °C o menos).

Es otro objeto de la invención proporcionar una camisa fabricada a partir de un material de lámina plástica que mantiene una capacidad de procesamiento similar a la de HIPS o ABS, incluyendo condiciones de extrusión favorables y comportamiento de termoconformado similar.

Ahora se ha descubierto una camisa interior para frigorífico fabricada de una composición de polímero monovinilaromático modificado de caucho que al menos cumple uno de los criterios anteriores. En breve, las características principales de esta composición de polímero son (i) un tamaño grande de partículas de caucho moderadamente reticuladas combinadas con una distribución de tamaño de partícula monomodal y (ii) una fracción en volumen de fase de caucho (RPVF) de al menos el 39 %. La amplitud de la distribución de tamaño de partícula de caucho estimada por medio de la proporción de volumen RPS con respecto a superficie RPS es preferentemente de menos que 2,0, más preferentemente de menos que 1,5 y del modo más preferido de igual

o menos que 1,4. El volumen RPS significa el tamaño medio de partícula en volumen, la superficie RPS significa el tamaño medio de partícula en superficie del caucho.

De manera secundaria, el peso molecular ponderado medio de la fase de PS debe ser suficientemente elevado, mientras que la concentración global de plastificantes de bajo peso molecular tal como aceite mineral blanco y oligómeros PS debe mantenerse de baja a moderada.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar dicho polímero. El proceso de preparación de HIPS se conoce bien por parte de los expertos en la técnica y consiste en polimerizar un monómero de estireno en presencia de caucho disuelto. La polimerización de estireno, y de manera opcional un co-monómero, se inicia mediante calentamiento y/o por medio de un iniciador, a modo de ejemplo un iniciador de radical. El caucho se "disuelve" en el monómero de estireno (actualmente el caucho es hincha de manera infinita en el monómero). Los tipos de caucho normales usados en la fabricación de HIPS incluyen polibutadieno (PB), caucho de estireno-butadieno (SBR) y caucho de estireno-butadieno-estireno (SBS). El poliestireno se forma inicialmente a partir de monómero de estireno en el interior de la solución de caucho homogénea en estireno. Al comienzo de la polimerización, la solución de reacción se encuentra en un punto anterior al punto de inversión de caucho/estireno, es decir, el punto en el cual la solución se hace reaccionar va desde las partículas de poliestireno de la matriz de monómero de caucho/estireno hasta las partículas de caucho de la matriz de poliestireno. Cuando el grado de polimerización es de aproximadamente igual al % en peso del caucho en el sistema, se invierte, por ejemplo la fase de polímero

estireno/estireno se hace continua y la fase de caucho se hace discontinua. Es estireno se polimeriza alrededor y dentro de las partículas de caucho, lo que conduce a inclusiones de poliestireno en las partículas de caucho. Una parte del estireno se polimeriza por medio de injertado en el caucho, otra parte se

5 homopolimeriza, denominándose dicha parte polimerización de "no injertado". En HIPS, se puede sustituir una parte del estireno por monómeros insaturados copolimerizables con estireno tales como otros monómeros monovinilaromáticos, ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo. El mismo mecanismo de "injertado" y "no injertado" tiene lugar con

10 el co-monómero de estireno, lo que significa que una parte del estireno y del co-monómero se polimeriza mediante injertado sobre el caucho, otra parte del estireno y del co-monómero se co-polimerizan. Las propiedades de HIPS están relacionadas con la cantidad de caucho, el tipo de caucho, la distribución de tamaño de partículas de caucho y la fracción en volumen así como también el

15 poliestireno incluido en las partículas de caucho. La proporción de estireno, y de co-monómero opcional, que se somete a injertado (polimerizado mediante "injertado") se encuentra ligada con la funcionalización del caucho. Las composiciones de polímero vinilaromático de caucho modificado son bien conocidas en la técnica anterior. No obstante, el ajuste fino de la composición

20 para que se alcancen las propiedades físicas equilibradas todavía constituye un objeto de estudio. Aparte del control de los comportamientos reológicos de fase, el control del injertado de la fase de caucho que ocurre normalmente in situ durante el procedimiento convencional de HIPS por radicales constituye un reto difícil de superar. De hecho, normalmente el injertado de la fase de caucho

25 se ajusta por medio de la adición de peróxido orgánicos, generando

preferentemente radicales que abstraen H por medio de descomposición térmica, y bien escogidos de acuerdo con su temperatura de descomposición de semivida y los ajustes de temperatura del reactor. No obstante, el injertado de caucho in situ durante el procedimiento de HIPS permanece

5 intrínsecamente como una reacción de tipo aleatorio.

Las principales características del procedimiento de la presente invención son el uso de un iniciador de injertado, un caucho viscoso de estructura esencialmente lineal y el uso de un agente de transferencia de cadena antes de la inversión de fase. De manera adicional, el procedimiento que se describe en

10 la presente invención se lleva a cabo en uno o varios reactores de polimerización, en condiciones de polimerización en continuo o por lotes, preferentemente con condiciones de retro-mezcla limitadas dentro del reactor de inversión, es decir, el reactor en cuyo interior tiene lugar la inversión de fase – y dentro de los reactores primeros y posteriores, y con flujos de retorno

15 limitados entre estos reactores anteriormente mencionados.

El documento EP 1201693 A2 describe composiciones similares para recipientes de alimentos y bandejas para un frigorífico pero no para la camisa. Además, esta técnica anterior no menciona nada acerca del ESCR de la camisa debido al agente de soplado del aislamiento.

20 El documento WO 94 12551 A1 describe polímero estirénicos de impacto que tienen buenas propiedades de ESCR y propiedades físicas mejoradas a emplear en la producción de láminas finas de reserva para su uso en la fabricación de, por ejemplo, camisas de frigorífico, dando lugar de este modo a menores costes de fabricación. Las composiciones presentan un tamaño medio

25 de partícula en volumen de al menos 4 micrómetros y una resistencia en masa

fundida de al menos 4,5 gramos. No existen requisitos específicos para el caucho y no se hace mención alguna a la amplitud de la distribución de tamaño de partícula del caucho.

Breve resumen de la invención

5 La presente invención es una camisa para el interior de un frigorífico fabricada de una composición de polímero monovinilaromático modificado de caucho que comprende:

- a) una matriz de polímero monovinilaromático que tiene un peso molecular ponderado medio M_w mayor que 150.000 g/mol,
- 10 b) partículas de caucho dispersas en la misma, presentando dichas partículas:
 - un tamaño medio de partícula en volumen (volumen RPS) de aproximadamente 8,5 μm ,
 - una distribución monomodal que no contiene esencialmente ninguna variación,
 - 15 reticulación de baja a moderada del caucho expresada como índice de hinchamiento (SI) por encima de 13,8,
 - una fracción en volumen de la fase de caucho (RPVF) de al menos 39 %,
- c) un cantidad moderada de plastificantes de bajo valor de M_w , definido como la fracción en peso de materiales solubles en metanol, y de
- 20 manera tal que la proporción en peso $c/(a+b+c)$ varíe de 0 a 5 %.

La presente invención también es un procedimiento para preparar la composición anterior para fabricar la camisa interior de frigorífico que comprende:

- a) formar una mezcla polimerizable que comprende al menos un
- 25 monómero monovinilaromático y de manera opcional uno o más co-

monómeros,

b) disolver al menos un caucho viscoso de estructura esencialmente lineal en dicha mezcla polimerizable para formar un caucho que contiene la solución polimerizable,

- 5 c) poner en contacto un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena con la mezcla polimerizable en condiciones en las que tenga lugar posteriormente la inversión, en el que el agente de transferencia de cadena es capaz de producir un aumento de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a viscosidad de fase de PS dentro del reactor de inversión,
- 10

d) continuar la polimerización de la solución obtenida en la etapa c), de manera opcional en presencia de un iniciador de radicales libres, hasta que se obtenga una matriz de polímero monovinilaromático que tenga partículas de caucho dispersas en la misma.

- 15 De manera opcional, existe una etapa adicional para desgasificar el producto de la etapa d) con el fin de separar los monómeros no polimerizados opcionales y los co-monómeros, diluyentes opcionales y recuperar el polímero monovinilaromático de alto impacto.

- De manera ventajosa, el agente de transferencia de cadena hace que las partículas de caucho sean menos sensibles a la velocidad de cizalladura en el interior de reactor de inversión. Esto da lugar a una distribución homogénea de las partículas de caucho de gran tamaño.
- 20

- La ventaja del caucho con estructura básicamente lineal en el marco de la presente invención se caracteriza por una proporción de SV-a-Mooney de al menos 2,8, y más preferentemente mayor que 3,3.
- 25

De manera ventajosa, el M_w del caucho varía de 100.000 a 500.000 y preferentemente de 280.000 a 360.000 g/mol. De manera ventajosa, el índice de polidispersidad del caucho varía de 2,1 a 2,5, y preferentemente de 2,1 a 2,3. Los pesos moleculares de caucho se pueden medir por medio de técnicas
5 convencionales de cromatografía de exclusión por tamaño. En el presente documento, se expresan en equivalentes PS, es decir, usando muestras PS iso-moleculares como estándares de calibración.

El caucho particularmente apropiado para la presente invención presenta una viscosidad en solución (VS), medida al 5,43 % en peso de tolueno o
10 estireno, de 50 a 1000 centipoises, preferentemente de 100 a 500 centipoises y más preferentemente de 120 a 250 centipoises. Los cauchos particularmente apropiados para la presente invención también presentan una viscosidad de Mooney (ML4+1, 100 °C) de 5 a 120, preferentemente de 10 a 100 y más preferentemente de 30 a 60.

15 El índice de flujo en masa fundida de la composición de polímero monovinilaromático para preparar la camisa, medido según ISO 1133 (5 kg de carga, 200 °C) es de manera ventajosa de 2 a 10, de manera más ventajosa de 2 a 7, preferentemente de 2,5 a 6 y más preferentemente de 2,5 a 5.

La presente invención es también un procedimiento para preparar un
20 polímero monovinilaromático de alto impacto que comprende:

a) formar una mezcla polimerizable que comprende al menos un monómero monovinilaromático y de manera opcional uno o más co-monómeros,

b) disolver al menos un caucho viscoso de estructura esencialmente
25 lineal en dicha mezcla polimerizable para formar un caucho que contiene la

solución polimerizable,

c) poner en contacto un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena con la mezcla polimerizable en condiciones en las que tenga lugar posteriormente la inversión,

5 en el que el agente de transferencia de cadena es capaz de producir un aumento de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a viscosidad de fase de PS dentro del reactor de inversión,

d) continuar la polimerización de la solución obtenida en la etapa c), de manera opcional en presencia de un iniciador de radicales libres, hasta que se
10 obtenga una matriz de polímero monovinilaromático que tenga partículas de caucho dispersas en la misma.

De manera opcional, existe una etapa adicional para desgasificar el producto de la etapa d) para separar los monómeros no polimerizados
opcionales y los co-monómeros, diluyentes opcionales y recuperar el polímero
15 monovinilaromático de alto impacto.

De manera ventajosa, el agente de transferencia de cadena hace que las partículas de caucho sean menos sensibles a la velocidad de cizalladura en el interior del reactor de inversión. Esto da lugar a una distribución homogénea de las partículas de caucho de gran tamaño.

20

Descripción detallada de la invención

Los polímeros monovinilaromáticos apropiados para la presente
invención son los producidos por medio de polimerización de un monómero
aromático de vinilo. Por lo respecta al monómero vinilaromático, se refiere a
25 cualquiera que tenga una función vinilo. A modo de ejemplo, se puede hacer

mención de estireno, vinil tolueno, alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, metil-4-estireno, metil-3-estireno, metoxi-4-estireno, hidroximetil-2-estireno, etil-4-estireno, etoxi-4-estireno, dimetil-3,4-estireno, cloro-2-estireno, cloro-3-estireno, cloro-4-metil-3-estireno, tec-butil-3-estireno, dicloro-2,4-estireno, dicloro-2,6-estireno, vinil-1-naftaleno y vinilantraceno. No se alejaría del alcance de la invención el uso de más que un monómero monovinilaromático. Una parte del monómero monovinilaromático se puede sustituir por monómeros insaturados copolimerizables con estireno. A modo de ejemplo se puede hacer mención de ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

10 La proporción de co-monómero puede ser del 0 al 50 % en peso para respectivamente del 100 al 50 % del monómero de monovinilaromático.

En una realización específica, el polímero monovinilaromático comprende:

i) del 60 al 100 % en peso de un o más monómeros monovinilaromáticos C_{8-12} y

15

ii) del 0 al 40 % en peso de uno o más monómeros escogidos entre el grupo que consiste en ésteres de alquilo C_{1-4} de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo y metacrilonitrilo; el polímero puede contener de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 17 %, más preferentemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 15 % en peso de caucho, basado en el peso total del polímero monovinilaromático modificado con caucho.

20

De manera ventajosa, M_w varía de 150.000 a 250.000 g/mol, preferentemente de 160.000 a 190.000 y más preferentemente de 160.000 a 170.000 g/mol. El índice de polidispersidad (proporción de M_w/M_n) varía por

25

ejemplo de 2,2 a 3, de manera ventajosa de 2,4 a 2,7.

En una realización, M_w varía de 150.000 a 170.000 g/mol, preferentemente de 150.000 a 160.000 g/mol.

En otra realización, M_w varía de 180.000 a 220.000 g/mol,
5 preferentemente de 190.000 a 210.000 g/mol.

En relación con los cauchos preferentemente usados en la práctica de la presente invención, se pueden citar los polímeros y co-polímeros que exhiben una temperatura de transición vítrea de segundo orden que no sea mayor que aproximadamente 0 °C, preferentemente no mayor que
10 aproximadamente -50 °C y más preferentemente no mayor que aproximadamente -70 °C, determinado o aproximado usando técnicas convencionales, por ejemplo Procedimiento de Ensayo ASTM D-746-52-T.

A modo de ejemplo, los cauchos se pueden escoger entre el grupo que consiste en:

- 15 a) co- y homo-polímeros de diolefinas conjugadas C_{4-6} ,
- b) co-polímeros que comprenden de 60 a 85 % en peso de una o más diolefinas conjugadas C_{4-6} y de 15 a 40 % en peso de un monómero que se escoge entre el grupo que consiste en acrilonitrilo y metacrilonitrilo y
- c) co-polímeros que comprenden de 20 a 60, preferentemente de 40 a 50 % en
20 peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo C_{8-12} que se encuentran sustituidos o no sustituidos por un radical alquilo C_{1-4} y de 60 a 40, preferentemente de 60 a 50 % en peso de uno o más monómeros que se escogen entre el grupo que consiste en diolefinas conjugadas C_{4-6} . El caucho se puede preparar por medio de un número de procedimientos,
25 preferentemente por medio de emulsión o polimerización en solución. Estos

procedimientos son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Cauchos altamente preferidos son polímeros de alcadieno. Alcadienos apropiados son dienos 1,3-conjugados tales como butadieno, isopreno, cloropreno o piperileno. Los más preferidos son homopolímeros (exceptuando
5 cualesquiera monómeros de acoplamiento) preparados a partir de dienos 1,3-conjugados, siendo dichos homopolímeros de 1,3-butadieno especialmente preferidos. Los cauchos de copolímero de alcadieno que contienen pequeñas cantidades, por ejemplo menos que 15, preferentemente menos que el 10 % en peso, de otros monómeros tales como compuestos aromáticos de
10 monovinilideno también se pueden usar si los cauchos cumplen los otros requisitos descritos en el presente documento. Los cauchos más preferidos son los homopolímeros lineales de 1,3-butadieno que presentan un contenido cis de al menos el 30 %. Los cauchos apropiados para la presente invención pueden prepararse por medio de polimerización aniónica o polimerización de
15 Ziegler-Natta, bien conocidas por los expertos en la técnica. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo, en el documento EE.UU. 2002-107339, cuyo contenido se incorpora en la presente invención.

Con respecto a los materiales de caucho apropiados para su uso de acuerdo con la presente invención, de manera ventajosa, son cauchos de tipo
20 esencialmente lineal. Un caucho esencialmente lineal es por ejemplo un caucho que no contiene una cantidad importante de ramificaciones largas de cadena. Normalmente, dichos cauchos contienen menos que una ramificación larga de cadena por cada 10.000 átomos de carbono de la cadena principal del polímero. Estos cauchos deben presentar pesos moleculares dentro del
25 intervalo más apropiado para preparar resinas de HIPS y ABS. La micro-

estructura de los cauchos de polibutadieno puede ser cualquiera de los tipos convencionales que contienen cantidades varias de niveles de 1,2-vinilo, 1,4-cis y 1,4-trans. La cantidad de ramificaciones en los cauchos se puede determinar fácilmente por medio de técnicas generalmente bien conocidas por los expertos en la técnica como se detalla en T.H. Mourey y S.T. Balke, "A strategy for interpreting multidetector size-exclusion chromatography data I: development of a systematic approach", Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 521, 180 (1993); A. Rudin, "Measurement of Long-chain Branch Frequency in Synthetic Polymers", en H. G. Barth y J. W. Mays (Eds.), Modern Methods of Polymer Characterization, "John Wiley and Sons, New York, 1991; y S. Pang y A. Rudin, "Size-exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch Frequency in Polyethylenes" Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 521, 254 (1993). Otra forma práctica de evaluar el grado de ramificación de las cadenas de caucho es a partir de la proporción, a 100 °C, de Viscosidad de la solución de caucho con respecto a Mooney ML 1+4. Cuando menor sea esta proporción, mayor es la ramificación de cadena del caucho. El caucho de estructura básicamente lineal recomendado dentro del marco de la presente invención se caracteriza por una proporción de SV con respecto a viscosidad Mooney de al menos 2,8, y más preferentemente por encima de 3,3.

De manera ventajosa, el valor de M_w del caucho varía de 100.000 a 500.000 y preferentemente de 280.000 a 360.000 g/mol. De manera ventajosa, el índice de polidispersidad del caucho varía de 2,1 a 2,5 y preferentemente de 2,1 a 2,3. Los pesos moleculares del caucho se pueden medir por medio de técnicas convencionales de cromatografía de exclusión por tamaño. En el presente documento, se expresan en equivalentes PS, es decir, usando las

muestras PS iso-moleculares como estándares de calibración.

Los cauchos particularmente apropiados para la presente invención presentan una viscosidad en solución (SV), medida a 5,43 % en peso en tolueno o estireno, de 50 a 1000 centipoises, preferentemente de 100 a 500 centipoises y más preferentemente de 120 a 250 centipoises. Los cauchos particularmente apropiados para la presente invención también presentan una viscosidad de Mooney (ML 4+1, 100 °C) de 5 a 120, preferentemente de 10 a 100 y más preferentemente de 30 a 60.

De manera ventajosa, el caucho se emplea en unas cantidades tales que el producto de polímero reforzado con caucho contenga de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento, preferentemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 17 %, más preferentemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 15 % en peso de caucho, basado en el peso total del polímero monovinilaromático modificado de caucho.

En lo que respecta a la fracción en volumen de la fase de caucho (RPVF) y el índice de hinchamiento (SI) de las partículas de caucho, es necesario explicar el cálculo de estos parámetros. En los siguientes cálculos, para más simplicidad, la composición de polímero monovinilaromático modificado de caucho es denominada como HiPS.

La fracción en volumen de la fase de caucho es un parámetro clave que caracteriza la fase dispersa de caucho y que se puede calcular a partir de datos de análisis mecánico dinámico (DMA). El volumen de fase de caucho se refiere a partículas de caucho o fase discontinua, que consiste en caucho, poliestireno atrapado (oclusiones) y polímero injertado.

El modelo de Kerner (Kerner, E.H., *Proc. Phys. Soc.* 69, 808, 1956) y sus

versiones simplificadas capaces de calcular el módulo de un material compuesto fabricado a partir de partículas blancas dispersas en una fase rígida continua. El modelo de Hashin (Hashin, Z., *ASME J. Appl. Mechanics*, 29 (1), 143-150, 1962) se adapta particularmente bien para describir la dispersión de partículas de caucho en HIPS. Se calcula el RPVF a partir del modelo de Hashin que implica valores de meseta del módulo de almacenamiento medido por medio de DMA a dos temperaturas:

- T_1 bien por debajo de la temperatura de transición vítrea del caucho ($T_1 < T_g$ del caucho);
- T_2 que corresponde a una temperatura bien escogida entre las temperaturas de transición vítreas del caucho y del poliestireno (T_g caucho $< T_2 < T_g$ PS) a la que el valor del modulo de almacenamiento G' es estacionario. Preferentemente, T_2 se escoge entre -30 y + 30 °C.

Las mediciones de DMA se llevan a cabo sobre muestras moldeadas por compresión, usando un reómetro ARES (Instrumentos TA) en la geometría de torsión.

La proporción de RPVF/% de caucho es importante en la fabricación de materiales de HIPS ya que representa la "eficacia de uso de caucho" del procedimiento, es decir, cuando caucho es preciso usar para obtener una calidad de producto similar. Cuando menos caucho sea necesite para producir un grupo de propiedades deseadas en el material HIPS, más eficiente será el procedimiento.

El índice de hinchamiento (SI) se mide disolviendo la resina de HIPS en tolueno a temperatura ambiente (25 °C). Tras separar la fase de gel insoluble

mediante centrifugación, se pesa el gel hinchado, se seca a vacío y posteriormente se obtiene el peso del gel seco. El índice de hinchamiento es la proporción del peso del gel hinchado con respecto al gel seco, y constituye una medida del grado de reticulación de la fase de caucho. El índice de hinchamiento es un parámetro común usado para caracterizar el grado de reticulación del caucho. Cuando mayor sea el índice de hinchamiento, menor es el grado de reticulación de la fase de caucho. El contenido de gel (o fracción de caucho insoluble blanda), definido como la proporción del peso del gel seco con respecto al peso inicial de la muestra de polímero, proporciona un indicativo tanto de la reticulación de la fase de caucho como del injertado.

El caucho en porcentaje es la cantidad total de caucho en HIPS y se mide por medio del procedimiento bien conocido de valoración con monoclóruo de yodo (I-Cl). Cuando menos caucho se necesite para producir un grupo de propiedades deseadas del material HIPS, más eficiente es el procedimiento.

El RPVF es de al menos el 39 %, de manera ventajosa de al menos el 40 %, preferentemente al menos el 42 % y más preferentemente de al menos el 45 %.

De manera ventajosa, SI es de al menos 14 y preferentemente de al menos 16.

En lo que respecta al tamaño de las partículas de caucho, según se emplea en el presente documento, dicho tamaño de partícula es el diámetro de las partículas de caucho medido en el producto resultante, incluyendo todas las oclusiones del polímero de matriz en el interior de las partículas de caucho, oclusiones que generalmente se encuentran presentes en las partículas de caucho dispersas del polímero reforzado con caucho preparado usando

técnicas de polimerización en masa. Con respecto a la morfología de las partículas de caucho, normalmente presentan una morfología de cubierta de núcleo (sencilla, oclusión principal) o celular (múltiple, oclusiones menores). Generalmente, las partículas más grandes presentan una morfología celular o
5 parecida a de oclusión múltiple.

El tamaño medio de partícula en volumen, también denominado volumen RPS, es el diámetro de partícula que divide la distribución de frecuencia en volumen (momentos de tercer orden) por la mitad; el 50 % del volumen de caucho presenta partículas con diámetro mayor y el 50 % del volumen de
10 caucho presenta partículas con un diámetro menor. El tamaño de partícula medio superficial, también denominado superficie RPS, es el diámetro de partícula que divide la distribución de frecuencia en superficie (momentos de segundo orden) por la mitad; el 50 % de la superficie del caucho presenta partículas con diámetro mayor, y el 50 % de la superficie del caucho presenta
15 partículas con un diámetro menor. El modo representa el valor que ocurre de la manera más frecuente en la distribución. En las distribuciones de tamaño de partícula, el modo es el diámetro de partícula que ocurre de la manera más frecuente.

En la presente invención, el volumen RPS es de aproximadamente 8,5
20 μm . El volumen RPS de aproximadamente 8,5 μm significa en el intervalo de 7 a 10 μm , y preferentemente en el intervalo de 8,0 a 9,0 μm . La distribución monomodal significa que las distribuciones tanto en superficie como en volumen son de tipo campana, sin resaltes ni distribuciones laterales.

En una realización específica el tamaño de partícula se puede
25 caracterizar de forma adicional por medio de una superficie RPS de

aproximadamente 6,5 μm . La superficie RPS de aproximadamente 6,5 μm significa dentro del intervalo de 5 a 8 μm , de manera ventajosa dentro del intervalo de 5,2 a 7,8 μm y preferentemente dentro del intervalo de 5,5 a 7,5 μm .

5 La amplitud de la distribución de tamaño de partícula del caucho se puede estimar también de forma aproximada por medio de la proporción RPS volumen con respecto a RPS en superficie, que preferentemente debería estar por debajo de 2,0, más preferentemente por debajo de 1,5 y del modo más preferido igual o por debajo de 1,4.

10 **En lo que se refiere a los plastificantes, representados globalmente por todas las moléculas solubles en metanol**, la proporción en peso $c/(a+b+c)$ varía de manera ventajosa de 0 a 5 % y preferentemente de 1 a 4,5 %. El plastificante es cualquier componente que pueda aumentar la flexibilidad del producto acabado, y reduzca la viscosidad en masa fundida del polímero
15 bruto para facilitar el moldeado o la extrusión. El plastificante es, por ejemplo, un aceite mineral o un aceite no mineral. "Aceite mineral" significa aceite procedente principalmente de petróleo, normalmente de la destilación de petróleo para producir gasolina. Normalmente, el aceite mineral es una mezcla que contiene un gran número, por ejemplo, cientos de tipos diferentes de
20 hidrocarburos, principalmente alcanos lineales y ramificados (n- e iso-parafinas) y parafinas cíclicas, y es líquido en condiciones ambientales. "Aceite no mineral" significa uno o más aceites vegetales, esenciales, de silicona o animales.

 "Aceite vegetal" significa un aceite procedente principalmente de plantas,
25 en particular de semillas de plantas, y formado en gran medida por glicéridos

de ácidos grasos saturados e insaturados, por ejemplo, oleico, palmítico, esteárico y linolénico.

"Aceite animal" significa un aceite procedente principalmente de animales, y aquellos líquidos en condiciones ambientales incluyen aceites de pescado, aceites de hígado de pescado, aceite de ballena y similares. Normalmente, los
5 aceites animales presentan un elevado contenido en ácidos grasos saturados.

"Aceite esencial" significa un aceite procedente principalmente de flores, tallos y hojas. Estos aceites son complejos, líquidos volátiles, normalmente contienen terpenos y contienen relativamente pocos, si es que contienen,
10 glicéridos de ácidos grasos.

De manera ventajosa, el plastificante se escoge entre el aceite mineral o vegetal compatible con el caucho. Una parte principal de dicho plastificante migra en el caucho y mejora el RPVF. Los plastificantes con una afinidad estructural especial por la fase de caucho y baja volatilidad son particularmente
15 recomendados. A modo de ejemplo, cuando el caucho es polibutadieno, el plastificante puede ser un oligómero de buteno del tipo que se muestra en el documento de EE.UU. 6.613.831 y también conocido como aceite de polibuteno, un aceite de colza puro, o un aceite de girasol refinado, preferentemente mezclado con 70 a 100 cSt de aceite mineral blanco. De
20 manera ventajosa, el plastificante se introduce antes o durante la polimerización.

En lo referente a la polimerización para preparar la composición anterior, se lleva a cabo de forma convencional por medio de polimerización en bloque, polimerización en solución, o polimerización en dispersión acuosa,
25 disolviéndose primero el caucho en el monómero polimerizable y sometándose

esta solución a polimerización. De manera ventajosa, el procedimiento de la invención se lleva a cabo como procedimiento de polimerización en bloque diluido. Cuando se usa la polimerización en bloque diluida, la solución de partida se puede mezclar con hasta diez por ciento (10 %) en peso, basado en

5 el monómero monovinilaromático empleado, de un disolvente inerte con el fin de rebajar la viscosidad aparente de polimerización, moderar el calor de polimerización y mejorar los intercambios térmicos y la homogeneidad térmica dentro del bloque. Diluyentes apropiados incluyen disolventes aromáticos tales como etilbenceno, tolueno, xilenos, ciclohexano y disolventes de hidrocarburos

10 alifáticos, tales como dodecano, líquidos blancos y fragmentos isoparafínicos que muestran puntos de ebullición medios próximos al punto de ebullición de EB y estireno, y sus mezclas. En el procedimiento de la presente invención se puede usar cualquier disolvente útil para mejorar la homogeneidad térmica dentro del bloque durante la polimerización, que se pueda retirar después de la

15 polimerización del monómero monovinilaromático, y que no interfiera con la polimerización del monómero monovinilaromático y el co-monómero opcional.

El caucho se "disuelve" en el monómero monovinilaromático (actualmente el caucho se hincha de forma infinita con el monómero). Inicialmente, el polímero monovinilaromático se forma a partir del monómero

20 monovinilaromático dentro de la solución de caucho homogénea en el monómero monovinilaromático. Al comienzo de la polimerización, la solución que reacciona se encuentra en un punto anterior al punto de inversión de caucho/monómero monovinilaromático, es decir, el punto en el que la solución que se hace reaccionar pasa de partículas de polímero monovinilaromático del

25 caucho/matriz de monómero monovinilaromático a partículas de caucho en la

matriz de polímero monovinilaromático. En otras palabras, cuando el grado de polimerización es aproximadamente igual al % en peso del caucho en el sistema se invierte, por ejemplo, la fase de monómero monovinilaromático/polímero monovinilaromático se vuelve continua y la fase
5 de caucho se hace discontinua.

En la presente invención, el iniciador de radicales libres y el agente de transferencia de cadena se encuentran en contacto con la mezcla polimerizable antes del punto de inversión de manera tal que cuando tiene lugar posteriormente la inversión de fase, el peso molecular del polímero
10 monovinilaromático antes y durante la inversión de fase disminuye de forma considerable en comparación con el que sería en ausencia del agente de transferencia de cadena.

La finalidad de dicha disminución de peso molecular es disponer de manera simultánea de una fase de caucho altamente viscosa y de una fase
15 fluida de polímero monovinilaromático en el punto de inversión. Se considera que estas condiciones producen partículas de caucho de gran tamaño. Además, dan lugar a un aumento mucho más agudo de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a fase PS alrededor de la inversión de fase, provocando de este modo que las partículas de caucho formadas sean mucho
20 menos sensibles a la velocidad de cizalladura generada por medio de las condiciones de agitación en el interior del reactor de inversión y en los reactores posteriores. En otras palabras, las partículas de gran tamaño formadas de este modo en el reactor de inversión presentan menos probabilidad de ser desmanteladas y sometidas a cizalladura, lo que garantiza
25 una distribución más uniforme del tamaño de partícula del caucho.

Entre los agentes de transferencia de cadena, se pueden citar mercaptanos o un dímero de alfa metil estireno. Agentes de elevada actividad de transferencia de cadena, es decir, caracterizados por un coeficiente de transferencia $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ bastante por encima de 1, deberían resultar preferidos, ya que reaccionan en su mayoría en el interior del reactor en el que son inyectados, sin disminuir de manera significativa el peso molecular medio de PS en el producto final. Como ejemplos de mercaptanos, el más preferido es el mercaptano de n-dodecilo. Generalmente, el agente de transferencia de cadena, se emplea en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de polimerización a la que se añade. Si el reactor de inversión se encuentra precedido por un reactor mantenido de forma intencionada por debajo de la inversión de fase, comúnmente conocido como reactor de pre-inversión, preferentemente el agente de transferencia activo se introduce en el reactor de pre-inversión para garantizar la producción de una distribución bastante uniforme de las partículas de caucho en el posterior reactor de inversión.

Entre los iniciadores de radicales libres se puede citar los peróxidos. Los peróxidos se pueden clasificar como iniciadores de injertado y como iniciadores de no injertado. Por supuesto, el iniciador de injertado no produce únicamente la polimerización por injertado y el iniciador de no injertado no produce únicamente polimerización de no injertado, sino que el iniciador de injertado presenta una capacidad mayor para conducir la polimerización por injertado que el iniciador de no injertado.

De manera ventajosa, el iniciador de injertado se escoge entre el grupo que consiste en 1,1-di-(t-butilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(t-

amilperoxi)ciclohexano); 1,1,-di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano; OO-t-amil-0-(2-etilhexil monoperoxi-carbonato); O-isopropil-monoperoxi-carbonato de OO-t-butilo; monoperoxi-carbonato de OO-tbutil-0-(2-etilhexilo); 4,4,di(t-butilperoxi)valerato de butilo; 3,3-di-(t-butilperoxi)butirato de etilo y sus mezclas.

- 5 Normalmente, es una molécula peroxidica que libera radicales terc-butoxilo por medio de descomposición térmica que presentan la probabilidad de experimentar reacciones de abstracción de H. De manera ventajosa, el iniciador de no injertado se escoge entre el grupo que consiste en 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), peróxido de lauroilo,
- 10 peróxido de decanoilo y sus mezclas. De aproximadamente 50 a aproximadamente 2000, preferentemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, partes en peso del iniciador se emplean por cada millón de partes en peso de la mezcla polimerizable.

- El monómero monovinilaromático se polimeriza alrededor y en el interior
- 15 de las partículas de caucho, lo que conduce a inclusiones de polímero monovinilaromático en las partículas de caucho. Una parte de monómero monovinilaromático se polimeriza por injertado del caucho, otra parte se somete a homopolimerización, denominándose dicha parte como polimerización "de no injertado". Una parte del monómero monovinilaromático
- 20 se puede sustituir por monómeros copolimerizables insaturados tales como los que se han explicado anteriormente. El mismo mecanismo de "injertado" y de "no injertado" tiene lugar con el comonómero, lo que significa que una parte del monómero monovinilaromático y del co-monómero se polimerizan por injertado en el caucho y otra parte del monómero monovinilaromático y del co-monómero
- 25 se someten a co-polimerización.

Los polímeros monovinilaromáticos de alto impacto de la presente invención se pueden preparar usando aditivos. Aditivos ejemplares incluyen rellenos tales como talco, organoarcillas (arcillas humectadas por un compatibilizador orgánico), anti-oxidantes (por ejemplo, fenoles alquilados tales como di-terc-butil-p-cresol o fosfatos tales como fosfato de tri-nonil-fenilo), estabilizadores UV, lubricantes, agentes de liberación de molde por ejemplo, estearato de cinc; ceras de PE, pigmentos y similares. En la presente invención, se puede usar cualquier aditivo conocido como útil en la preparación de polímeros monovinilaromáticos de alto impacto por parte de lo expertos en la técnica de preparación de dichos polímeros. Estos aditivos, si es que se encuentran presentes, se añaden a la mezcla de reacción cuando resulta apropiado incluyendo antes, durante o después de la polimerización.

Aunque los materiales poliméricos resultantes resultan particularmente apropiados como camisas en un frigorífico o congelador, pueden resultar de interés en varios usos que incluyen (listado no exhaustivo) carcasas frontales y traseras de TV, aplicaciones en aparatos domésticos eléctricos y electrónicos, recipientes para productos lácteos, envases para alimentos, espumas de aislamiento, etc... Todos estos aparatos se pueden fabricar por medio de tecnología común de termoplásticos. Las camisas para frigoríficos se fabrican normalmente a escala industrial usando láminas de HIPS sometidas a extrusión. Las láminas se someten a termo-conformado con la forma y tamaño deseados, calentándolas en primer lugar para llevar el polímero por encima de su temperatura de transición vítrea. Posteriormente, el polímero reblandecido se prensa para dar lugar a la forma pre-determinada de camisa de puerta o interna.

La presente invención también es un procedimiento para preparar un polímero monovinilaromático de alto impacto que comprende:

- a) formar una mezcla polimerizable que comprende al menos un monómero monovinilaromático y de manera opcional uno o más co-monómeros,
- 5 b) disolver al menos un caucho viscoso de estructura esencialmente lineal en dicha mezcla polimerizable para formar un caucho que contiene una solución polimerizable,
- c) poner en contacto un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena con la mezcla polimerizable en condiciones en las que
10 tiene lugar posteriormente la inversión de fase, en la que el agente de transferencia de cadena es capaz de producir un aumento de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a la fase PS en el interior del reactor de inversión,
- d) continuar la polimerización de la solución obtenida en la etapa c), de manera
15 opcional en presencia de un iniciador de radicales libres, hasta que se obtenga una matriz de polímero monovinilaromático que tiene partículas de caucho dispersas en la misma.

De manera opcional, existe una etapa adicional para desgasificar el producto de la etapa d) con el fin de separar los monómeros no polimerizados
20 opcionales y los co-monómeros, los diluyentes opcionales y recuperar el polímero monovinilaromático de alto impacto.

De manera ventajosa, el agente de transferencia de cadena convierte a las partículas de caucho en menos sensibles a la velocidad de cizalladura en el interior del reactor de inversión. Esto da lugar a una distribución homogénea de
25 las partículas de caucho de gran tamaño.

El caucho ventajoso de estructura básicamente lineal en el marco de la presente invención se caracteriza porque la proporción de SV con respecto a Mooney es de al menos 2,8, y más preferentemente por encima de 3,3.

De manera ventajosa, el valor de M_w del caucho varía de 100.000 a 500.000 y preferentemente de 280.000 a 360.000 g/mol. De manera ventajosa, el índice de polidispersidad del caucho varía de 2,1 a 2,5 y preferentemente de 2,1 a 2,3. Los pesos moleculares del caucho se pueden medir por medio de técnicas convencionales de cromatografía de exclusión por tamaño. Estas se expresan en el presente documento en equivalentes PS, es decir, usando muestras PS iso-moleculares como estándares de calibración.

Los cauchos que resultan particularmente apropiados para la presente invención presentan una viscosidad en solución (SV), medida al 5,43 % en peso de tolueno o estireno, de 50 a 1000 centipoises, preferentemente de 100 a 500 centipoises y más preferentemente de 120 a 250 centipoises. Los cauchos particularmente apropiados para la presente invención también presentan una viscosidad de Mooney (ML4+1, 100 °C) de 5 a 120, preferentemente de 10 a 100 y más preferentemente de 30 a 60.

De manera ventajosa, el caucho se emplea en cantidades tales que el producto de polímero reforzado con caucho contiene de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 17 %, más preferentemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 15 % en peso de caucho, basado en el peso total de polímero monovinilaromático modificado de caucho.

Todas las condiciones de operación relacionadas con el procedimiento descrito anteriormente y que conciernen al procedimiento para preparar las

camisas para frigoríficos y congeladores se encuentran disponibles en el presente procedimiento.

Ejemplos

- 5 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. No deberían considerarse como limitaciones de la presente invención. Las partes y los porcentajes se encuentran en peso, a menos que se especifique lo contrario. Los productos se someten a ensayo por medio de los siguientes procedimientos:
1. Los pesos moleculares se miden por medio de cromatografía de
10 exclusión por tamaño, usando estándares PS iso-moleculares de Polymer Laboratories para la calibración.
 2. Los tamaños de partícula de caucho se miden con un granulómetro láser.
 3. El índice de hinchamiento, cuando se menciona, se calcula a partir del
15 peso húmedo y del peso seco obtenidos por medio de ultra-centrifugación de una solución de HiPS en tolueno, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.
 4. La fracción en volumen de la fase de caucho se calcula a partir del modelo de Hashin y los resultados de DMA, usando la ecuación (1) que se
20 proporciona anteriormente.
 5. Las propiedades de tracción se miden de acuerdo ISO 527-2.
 6. Las propiedades flexurales se miden de acuerdo con ISO 178.
 7. Los valores de entalla Izod se obtienen de acuerdo con ISO 180.
 8. Vicat 50N se mide de acuerdo con ISO 306.
 - 25 9. Los índices de flujo en masa fundida se miden siguiendo ISO 1133 (5 Kg

de carga, 200 °C).

10. La resistencia a los agentes de agrietamiento por esfuerzo: este ensayo se lleva a cabo de acuerdo con ISO 4599.

- 5 Se exponen cinco (5) ramales inyectados con extremos de mayor sección que el cuerpo central ($10 * 4 * 149,3$ mm, ISO 527-2 A1) a ésteres grasos (por ejemplo, aceite de oliva) y se someten a deformación estacionaria durante 1 día, 3 días, 4 días y 7 días, respectivamente. La deformación consiste en doblar los ramales estableciendo una distancia entre pinzas de 143 mm, que
10 corresponde a un cantidad aproximada de esfuerzo superficial de 20 MPa (véase Fig. 1). Tras ser retirados del soporte, los ramales doblados se dejan en reposo durante 2 horas a 5 kg de carga, antes de ser sometidos a las mediciones de ensayo de tracción a una velocidad de 50 mm/min. Se usa un extensiómetro para registrar el desplazamiento y el estiramiento hasta rotura
15 con buena precisión. Se usan como referencias cinco (5) ramales no deformados y no expuestos a aceite y sometidos únicamente a mediciones de ensayo de tracción. La resistencia al agrietamiento por tracción se expresa en % del estiramiento medio a la rotura de las muestras deformadas y expuestas a aceite dividido entre el estiramiento medio a la rotura de las muestras de
20 referencia. Véase Fig. 1.

Una variante de este ensayo consiste en seguir la disminución de las propiedades de estiramiento – tomándose todavía como referencia las muestras no expuestas y no deformadas – con el tiempo.

25 **Ejemplo 1**

Se alimenta de forma continua un reactor de tanque de 5 litros agitado de forma continua (CSTR) como reactor de inversión, con un flujo de 1,5 litros/hora de solución de caucho que comprende:

- 5 (i) 7,7 % de LiBR de 170 cps, comercializado por Lanxess con el nombre comercial de Buna CB 528 T (M_w medio = 290.000 g/mol; SV con respecto a Mooney = 3,1);
- (ii) 2,5 % en peso de aceite mineral blanco de 70 cSt;
- (iii) 6 % en peso de etilbenceno;

10 La composición de alimentación se polimeriza en el interior de este reactor de inversión a una temperatura de 135 °C en presencia de 60 ppm de carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo (Azko Trigonox BPIC-C75, inyectado como tal) y 60 ppm de NDM comercial (n-dodecil mercaptano) de Arkema. El tiempo de permanencia medio es de una cantidad aproximad de 90 min. Se ajustó la velocidad de agitación en el reactor con el fin de mantener una

15 velocidad de cizalladura máxima en la punta de la cuchilla de 48 s^{-1} . El bloque recogido en la salida del reactor de inversión y caracterizado por un contenido de sólidos de una cantidad aproximada del 35 % se polimerizó posteriormente en un reactor de lotes de 20 litros con un perfil de temperatura de 140 °C (30 minutos) y 150 °C hasta un contenido de sólidos del 60 %. Finalmente, se

20 desgasificó el producto resultante en un desvolatilizador instantáneo sencillo a 230 °C y 25 mbares antes de proceder a la formación de pellas. La Tabla 1 muestra un listado de las características resultantes y de las propiedades de los productos finales.

25 Ejemplo 2

Se aplica el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, exceptuando que se sustituye el caucho por un NdBR de 170 cps, comercializado por Lanxess con el nombre comercial de Buna CB 728 T. (Mw medio = 455.000 g/mol; SV con respecto a Mooney = 3,9). El uso de este caucho esencialmente más lineal de microestructura altamente cis da lugar a mejores propiedades de Izod frío y resistencia al agrietamiento por tracción (véase Tabla 1), tomándose la crema grasa como agente agresivo en el presente documento.

Tabla 1:

Características del producto y propiedades	Ejemplo 1	Ejemplo 2
RPS, D50 vol (micrómetros)	7,6	8,8
Contenido de caucho (%)	10,5	10,3
RPVF (%)	39,7	40,5
Mw (g/mol)	205.000	207.500
MFI (g/10 min)	2,8	2,6
Módulo flex. (MPa)	1791	1858
Entalla Izod (kJ/m ²) a temperatura ambiente	12,1	14,4
Estiramiento hasta rotura (%)	55	52
Pérdida de Izod a -30 °C (%)	37	23
ESCR con crema grasa (30 % de grasa) durante 6 horas – Estiramiento hasta pérdida de rot. (%)	28	6

Ejemplos 3-5

Una corriente de alimentación de solución de caucho que contiene 8,5 % de LiBR Intene 50 AF de 170 cps comercial, de Polimeri Europa, y 3 % de aceite mineral blanco de 70 cST alimenta de forma continua una serie de reactores de polimerización. La solución de caucho se mezcla con un flujo de reciclaje formado por una cantidad aproximada del 58 % de monómero de estireno y 42 % de diluyente (principalmente etilbenceno). El caudal global dentro del laminador del reactor es de 40 kg/hora.

Se pre-calienta la solución de alimentación a 90 °C en un pre-calentador tubular. Se co-inyectan Luperox TBIC-M75 (peróxido orgánico comercial) y NDM, ambos de Arkema, en un primer reactor de tipo CSRT, R-201L, cuya temperatura se fija en 110 °C y que presenta un tiempo de permanencia medio de 45 minutos. Se mantiene el contenido de sólidos del reactor dentro del intervalo del 12-14 % en sólidos, es decir, bastante por debajo de la inversión de fase. Se mantiene la solución bruta bajo una velocidad de cizalladura elevada para limitar el riesgo de formación de geles de caucho.

La inversión de fase tiene lugar en varias condiciones en el posterior reactor R-202 L de tipo CSTR, que se caracteriza por un tiempo de permanencia medio de 110 min. y condiciones de agitación suaves (la velocidad de agitación se ajusta para mantener un velocidad de cizalladura máxima en la punta de la cuchilla de 11 s^{-1}). Posteriormente, se acaba la polimerización en una serie de reactores de tipo pistón, antes de que el producto sea sometido a desgasificación en una serie de dos desvolatilizadores instantáneos y a formación de pellas.

En el Ejemplo 3, se ajustan la dosificación TBIC y los parámetros DV del reactor para producir un HiPS estándar apropiado para aplicaciones convencionales de termoconformado por extrusión. No se inyecta NDM en los reactores.

- 5 En el Ejemplo 4, se ajustan las dosificaciones TBIC & NDM así como también los parámetros del reactor para producir una calidad de HiPS con resistencia mejorada frente al agrietamiento por esfuerzo, como se describe en las realizaciones de la presente invención.

10 La calidad de ESCR se mejora más en el Ejemplo 5 con condiciones de desvolatilización refinadas.

La Tabla 2 siguiente describe condiciones de producción de los productos de los Ejemplos 3-5, mientras que la Tabla 3 recoge un listado de las características y propiedades del producto relacionado. La Figura 2 siguiente muestra las distribuciones de RPS en volumen de los productos, mientras que 15 la Figuras 3 proporciona una representación de su resistencia ESCR con el tiempo, tomándose aceite de oliva como agente de agrietamiento por esfuerzo. En la Tabla 3, dispersión de RPS V/S significa proporción de volumen de RPS con respecto superficie de RPS.

20 **Tabla 2:**

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
<i>Condiciones de operación</i>			
Temperatura R-201 (°C)	110	110	110
Peróxido TBIC-M75 inyectado en R-201 L (ppm)	150	150	150

Contenido de sólidos en R-201 L (%)	12,1	13,7	13,4
	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Condiciones de operación			
Temperatura R-202 (°C)	124	129	129
NDM inyectado en R-202 L (ppm)	0	150	150
Contenido de sólidos en R-202 L (%)	28,7	35,0	34,9
Perfil de temperatura en los reactores de terminación de pistón (°C)	141/158	141/156	141/156
Contenido de sólidos a la salida del último reactor (%)	70,1	74,3	74,5
Temperatura OIL de precalentador DV1 (°C)	255	255	246
Temp Polímero DV1/°C	241	242	229
Temp Polímero DV2/°C	240	240	230
Vacio @ Devol 1° (mm Hg)	19	22	28
Vacio @ Devol 2° (mm Hg)	6	6	6

Tabla 3:

Lot N°.		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Mw	(kDa)	167	156	155
% Pbu	(%)	8,5	8,5	8,5
Partículas S/V	(µm)	3,3/3,9	5,6/8,0	5,9/8,3
Dispersión RPS, V/S	*	1,2	1,4	1,4

RPVF	(%)	35,7	39,4	42,2
Contenido de gel	(%)	29,7	31,4	29,5
Índice de hinchamiento		13,5	13,9	16,4
MFI	(g/10')	3,9	4,5	4,8
Vicat 50 N	(°C)	88,9	87,8	86,3
Módulo flexural (Prat)	(MPa)	1610	1520	1550
Entalla Izod	(kJ/m ²)	8,3	8,5	9,5

REIVINDICACIONES

1. Una camisa interior de frigorífico fabricada a partir de una composición de polímero monovinilaromático modificado de caucho que comprende:
 - 5 a) una matriz de polímero monovinilaromático que tiene un peso molecular ponderado medio M_w mayor que 150.000 g/mol,
 - b) partículas de caucho dispersas en la misma, presentando dichas partículas:
 - 10 un tamaño medio de partícula en volumen (volumen de RPS) de aproximadamente 8,5 μm ,
 - una distribución monomodal sin básicamente ningún resalte,
 - una reticulación del caucho de baja a moderada expresada con un índice de hinchamiento (SI) mayor que 13,8,
 - una fracción en volumen de fase de caucho (RPVF) de al menos el 39 %.
 - 15 c) una cantidad moderada de plastificantes de bajo M_w , definido como la fracción en peso de componentes solubles en metanol, y de manera que la proporción en peso de $c/(a+b+c)$ varía del 0 al 5 %.
2. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
20 M_w de la matriz de polímero monovinilaromático varía de 150.000 a 250.000 g/mol.
3. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el caucho presenta una viscosidad en
25 solución (SV), medida al 5,43 % en peso de tolueno, de 50 a 1000 centipoises,

preferentemente de 100 a 500 centipoises y más preferentemente de 120 a 250 centipoises.

4. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el caucho presenta una viscosidad Mooney (ML4+1, 100 °C) de 5 a 120, preferentemente de 10 a 100 y más preferentemente de 30 a 60.
5. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el caucho presenta una proporción de viscosidad SV con respecto a viscosidad Mooney de al menos 2,8.
6. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el caucho presenta una proporción de viscosidad SV con respecto a viscosidad Mooney de al menos 3,3.
7. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que RPVF es de al menos el 39 %, de manera ventajosa de al menos el 40 %, preferentemente de al menos el 42 % y más preferentemente de al menos el 45 %.
8. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que SI es de al menos 14 y preferentemente de al menos 16.

9. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el volumen de RPS se encuentra dentro del intervalo de 7 a 10 μm .
- 5 10. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el volumen de RPS se encuentra dentro del intervalo de 8,0 a 9,0 μm .
11. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la superficie de RPS se encuentra dentro
10 del intervalo de 5 a 8 μm .
12. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con la reivindicación 11, en la que la proporción de volumen de RPS con respecto a superficie de RPS es menor que 2.
- 15 13. Camisa interior de frigorífico de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la proporción de volumen de RPS con respecto a superficie de RPS es menor que 1,5.
- 20 14. Procedimiento para preparar un polímero monovinilaromático de alto impacto para fabricar una camisa interior de frigorífico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- a) formar una mezcla polimerizable que comprende al menos un monómero monovinilaromático y de manera opcional uno o más co-monómeros,
- 25 b) disolver al menos un caucho viscoso de estructura esencialmente lineal

- en dicha mezcla polimerizable para formar un caucho que contiene solución polimerizable,
- c) poner en contacto un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena con la mezcla polimerizable en condiciones en las que
- 5 tenga lugar posteriormente una inversión,
- en el que el agente de transferencia de cadena es capaz de producir un aumento de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a viscosidad fase de PS dentro del reactor de inversión,
- d) continuar la polimerización de la solución obtenida en la etapa c), de
- 10 manera opcional en presencia de un iniciador de radicales libres, hasta que se obtenga una matriz de polímero monovinilaromático que tenga partículas de caucho dispersas en la misma.
15. Procedimiento para preparar un polímero monovinilaromático de alto
- 15 impacto que comprende:
- a) formar una mezcla polimerizable que comprende al menos un monómero monovinilaromático y de manera opcional uno o más co-monómeros,
- b) disolver al menos un caucho viscoso de estructura esencialmente lineal en dicha mezcla polimerizable para formar un caucho que contiene solución
- 20 polimerizable,
- c) poner en contacto un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena con la mezcla polimerizable en condiciones en las que tenga lugar posteriormente una inversión de fase,
- en el que el agente de transferencia de cadena es capaz de producir un
- 25 aumento de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a fase de PS

dentro del reactor de inversión,

- d) continuar la polimerización de la solución obtenida en la etapa c), de manera opcional en presencia de un iniciador de radicales libres, hasta que se obtenga una matriz de polímero monovinilaromático que tenga partículas de
5 caucho dispersas en la misma.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15, en el que el agente de transferencia de cadena hace que las partículas de caucho sean menos sensibles a la velocidad de cizalladura en el interior del reactor de
10 inversión.

17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 en el que existe una etapa adicional para desgasificar el producto de la etapa d) con el fin de separar los monómeros no polimerizados opcionales y los
15 co-monómeros, diluyentes opcionales y recuperar el polímero monovinilaromático de alto impacto.

18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que el caucho presenta una viscosidad Mooney (ML4+1, 100 °C) de
20 5 a 120, preferentemente de 10 a 100 y más preferentemente de 30 a 60.

19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que el caucho presenta una proporción de viscosidad SV con respecto a viscosidad Mooney de al menos 2,8.

- 25 20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14

a 19, en el que el caucho presenta una proporción de viscosidad SV con respecto a viscosidad Mooney de al menos 3,3.

RESUMEN

La presente invención es una camisa interior de frigorífico fabricada de una composición de polímero monovinilaromático modificado de caucho que comprende: a) una matriz de polímero monovinilaromático que tiene un peso molecular ponderado medio de M_w mayor que 150.000 g/mol, b) partículas de caucho dispersas en ella, presentando dichas partículas: un tamaño de partícula medio en volumen (volumen RPS) de aproximadamente 8,5 μm , una distribución monomodal sin básicamente ningún resalte, una reticulación del caucho de baja a moderada expresada como índice de hinchamiento (SI) mayor que 13,8, una fracción en volumen de la fase de caucho (RPVF) de al menos el 39 %, c) una cantidad moderada de plastificantes de bajo M_w , definida como la fracción en peso de materiales solubles en metanol, y de manera que la proporción en peso $c/(a+b+c)$ varíe del 0 al 5 %. La presente invención también es un procedimiento para preparar la composición anterior que comprende: a) formar una mezcla polimerizable que comprende al menos un monómero monovinilaromático y de manera opcional otros componentes, b) disolver al menos un caucho viscoso de estructura esencialmente lineal en dicha mezcla polimerizable para formar un caucho que contiene una solución polimerizable, c) poner en contacto un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena con la mezcla polimerizable en condiciones en las que tiene lugar posteriormente una inversión de fase, en el que el agente de transferencia de cadena es capaz de producir un aumento de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a viscosidad fase de PS dentro del reactor de inversión, d) continuar la polimerización de la solución obtenida en la etapa c), de manera opcional en presencia de un iniciador de radicales libres, hasta

que se obtenga una matriz de polímero monovinilaromático que tenga partículas de caucho dispersas en ella.

Fig 1

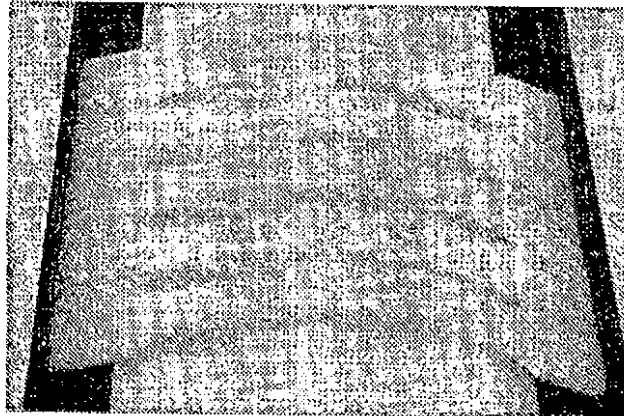


Fig 2

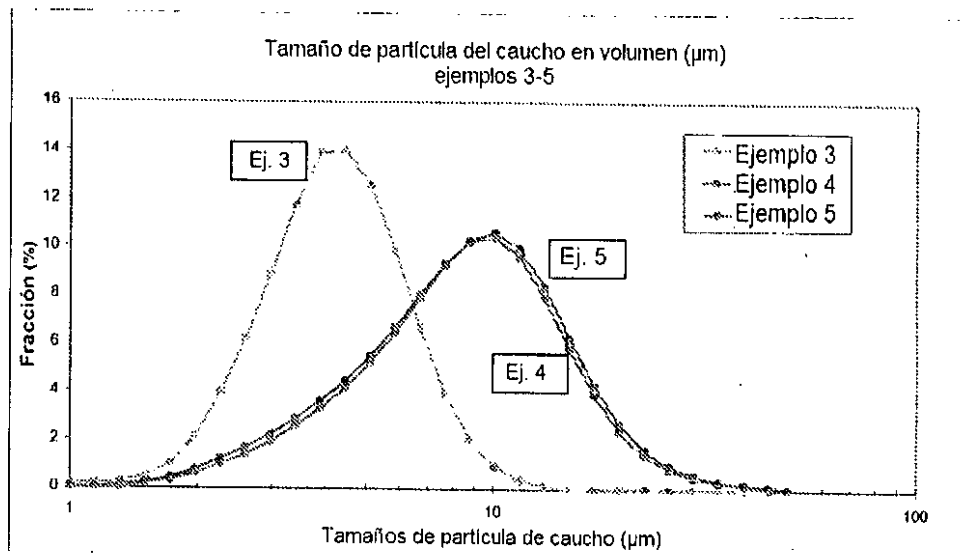
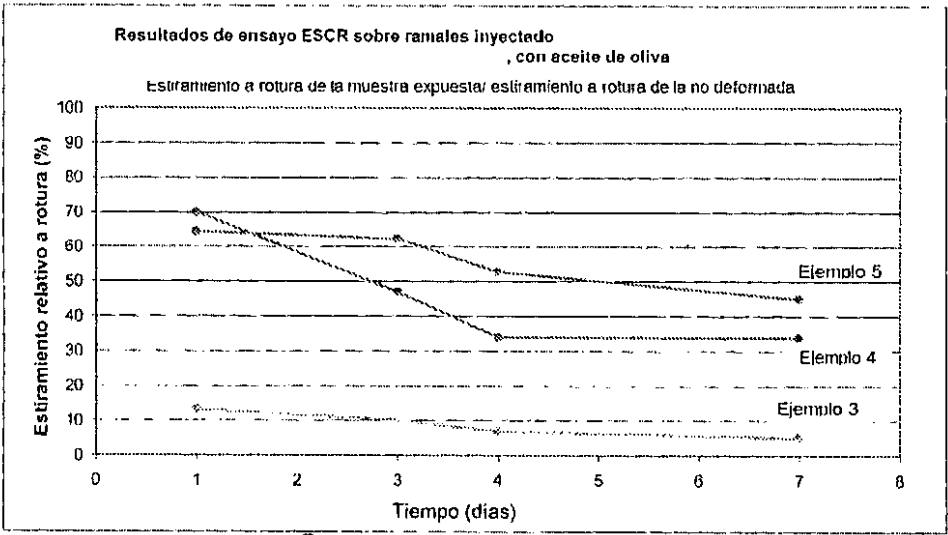


Fig 3



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐					
(21) N° de solicitud:			(22) Fecha de solicitud:		
(51) Clasificación Internacional :					
(71) Solicitante (s) TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY					
(72) Inventor(es) DUC, Michel; NEELEN, Jan; O'NEILL, Mark					
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS					
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33) País
		09154704.2		10/03/2009	EP
(85) Fecha inicio fase nacional: 10-10-11				(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT				Fecha: 16-09-10 Fecha (dd/mm/aa)	
Fecha de presentación de la solicitud: 09-03-10				N° publicación: WO/2010/103007 A1	
No. de solicitud PCT/EP10/052984					
(54) Título: CAMISA INTERIOR DE FRIGORÍFICO					

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO TEMATICO			
PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐			
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s) TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY			
(72) Inventor(es): DUC, Michel; NEELEN, Jan; O'NEILL, Mark			
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS			
Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País
	09154704.2	10/03/2009	EP
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 10-10-11		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solc. PCT		Fecha: 16-09-10	
Fecha de presentación de la solicitud: 09-03-10		No. Publicación: WO/2010/103007 A1	
No. de solicitud PCT/EP10/052984			
(54) Título: CAMISA INTERIOR DE FRIGORIFICO			
(57) Resumen: Camisa interior de frigorífico fabricada de una composición de polímero monovinilaromático modificado de caucho que comprende: a) una matriz de polímero monovinilaromático que tiene un peso molecular ponderado medio de Mw mayor que 150.000 g/mol, b) partículas de caucho dispersas en ella, presentando dichas partículas: un tamaño de partícula medio en volumen (volumen RPS) de aproximadamente 8,5 µm, una distribución monomodal sin básicamente ningún resalte, una reticulación del CONTINUA AL RESPALDO			

caucho de baja a moderada expresada como índice de hinchamiento (SI) mayor que 13,8, una fracción en volumen de la fase de caucho (RPVF) de al menos el 39 %, c) una cantidad moderada de plastificantes de bajo *Mw*, definida como la fracción en peso de materiales solubles en metanol, y de manera que la proporción en peso $c/(a+b+c)$ varíe del 0 al 5 %. La presente invención también es un procedimiento para preparar la composición anterior que comprende: a) formar una mezcla polimerizable que comprende al menos un monómero monovinilaromático y de manera opcional otros componentes, b) disolver al menos un caucho viscoso de estructura esencialmente lineal en dicha mezcla polimerizable para formar un caucho que contiene una solución polimerizable, c) poner en contacto un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena con la mezcla polimerizable en condiciones en las que tiene lugar posteriormente una inversión de fase, en el que el agente de transferencia de cadena es capaz de producir un aumento de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a viscosidad fase de PS dentro del reactor de inversión, d) continuar la polimerización de la solución obtenida en la etapa c), de manera opcional en presencia de un iniciador de radicales libres, hasta que se obtenga una matriz de polímero monovinilaromático que tenga partículas de caucho dispersas en ella.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl: (71)Solicitante(s) TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY (72) Inventor(es) DUC, Michel; NEELEN, Jan; O'NEILL, Mark (74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) Pais 09154704.2 10/03/2009 EP			
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 10 - 10 - 11 Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 09 - 03 - 10 No. de solicitud PCT/EP10/052984		(87)Publicación Internacional Fecha: Fecha (dd/mm/aa) 16- 09 - 10 N° publicación: WO/2010/103007 A1	
(54) Título: CAMISA INTERIOR DE FRIGORÍFICO			

Resumen

Camisa interior de frigorífico fabricada de una composición de polímero monovinilaromático modificado de caucho que comprende: a) una matriz de polímero monovinilaromático que tiene un peso molecular ponderado medio de *Mw* mayor que 150.000 g/mol, b) partículas de caucho dispersas en ella, presentando dichas partículas: un tamaño de partícula medio en volumen (volumen RPS) de aproximadamente 8,5 µm, una distribución monomodal sin básicamente ningún resalte, una reticulación del caucho de baja a moderada expresada como índice de hinchamiento (SI) mayor que 13,8, una fracción en volumen de la fase de caucho (RPVF) de al menos el 39 %, c) una cantidad moderada de plastificantes de bajo *Mw*, definida como la fracción en peso de materiales solubles en metanol, y de manera que la proporción en peso c/(a+b+c) varíe del 0 al 5 %. La presente invención también es un procedimiento para preparar la composición anterior que comprende: a) formar una mezcla polimerizable que comprende al menos un monómero monovinilaromático y de manera opcional otros componentes, b) disolver al menos un caucho viscoso de estructura esencialmente lineal en dicha mezcla polimerizable para formar un caucho que contiene una solución polimerizable, c) poner en contacto un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena con la mezcla polimerizable en condiciones en las que tiene lugar posteriormente una inversión de fase, en el que el agente de transferencia de cadena es capaz de producir un aumento de la proporción de viscosidad de caucho con respecto a viscosidad fase de PS dentro del reactor de inversión, d) continuar la polimerización de la solución obtenida en la etapa c), de manera opcional en presencia de un iniciador de radicales libres, hasta que se obtenga una matriz de polímero monovinilaromático que tenga partículas de caucho dispersas en ella.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
-/-

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0073110
		Bogotá D.C., Julio 29 de 2011 - 13:29:53

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	403014905	29/07/2011	9.544.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	7 TRAMITES DE SOL. DE DISENOS INDUSTRIALES	571.000.00	571.000.00
			\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

*Este recibo debe ser utilizado
únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.
Marca: PC1 / EP 2010 / 052984
Expediente: _____*

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-111921- -00000-0000
Fecha: 2011-08-31 16:42:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 60

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0063554

Bogotá D.C., Junio 30 de 2011 - 14:13:34

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	406571841	30/06/2011	18.729.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. LINDITARIO	VR. CONCEPTO
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				\$81.000.00

SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

Este recibo debe ser utilizado únicamente para tramites de Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.

Marca: PC1/EP2010/052989

Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-111921-00000-0000

Fecha: 2011-08-31 16:42:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Junio 30 de 2011 - 14:13:37

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0063555

Bogotá D.C., Junio 30 de 2011 - 14:13:34

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	406571841	30/06/2011	18.729.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				\$81.000.00

SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

Este recibo debe ser utilizado únicamente para tramites de Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.
Marca: PCT / CP2010 / 052 984
Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-111921- -00000-0000

Fecha: 2011-08-31 16:42:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Junio 30 de 2011 - 14:13:37

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0063556

Bogotá D.C., Junio 30 de 2011 - 14:13:34

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	406571841	30/06/2011	18.729.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				\$81.000.00

SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

Este recibo debe ser utilizado únicamente para tramites de Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.
Marca: PC1 / 002010 / 032984
Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-111921- -00000-0000

Fecha: 2011-08-31 16:42:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE(IYII) Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Fojos: 60

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0070745

Bogotá D.C., Julio 22 de 2011 - 11:33:22

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	444386670	22/07/2011	16.423.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

*Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.*

Marca: Pc / 6P0010 / 052984

Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-111921- -00000-0000

Fecha: 2011-08-31 16:42:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 5513240

Julio 22 de 2011 - 11:33:25

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO

☐ Indicación que se solicita una patente.

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Descripción de la invención

☐ Dibujos de ser estos pertinentes

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒ Indicación que se solicita una PCT

☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☒ Dibujos de ser estos pertinentes

☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita Diseño industrial

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Representación gráfica de un esquema de trazado

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐